

## LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

## LE RADIUM

## L'ÉLASTICITÉ DU MILIEU CRISTALLIN

## II. — DYNAMIQUE DES ONDES ÉLASTIQUES.

Par JEAN LAVAL,  
Collège de France, Paris.

**I. Les ondes élastiques et la matrice de Fourier.**  
— Envisageons dans un milieu cristallin illimité une oscillation harmonique des atomes :

$$\frac{\gamma_j^{\alpha}}{\sqrt{\mu_j}} \xi; \quad \ddot{\xi} = -\omega^2 \xi. \quad (1)$$

Selon le principe de d'Alembert, et compte tenu de (4, 1) <sup>(1)</sup>, nous avons :

$$\omega^2 \zeta_{\alpha}^m = \sum_{pk\beta} \frac{C_{\alpha}^{m-p}}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} \zeta_{\beta}^{pk} \quad (2)$$

$\mu_j$  et  $\mu_k$  sont les masses des atomes en position  $j$  et  $k$  dans la maille. Les constantes de rappel  $C_{\alpha}^{m-p}$  se répètent par les translations  $\mathbf{q}$  du réseau cristallin :

$$C_{\alpha}^{m+q-p} = C_{\alpha}^{m-p}.$$

En conséquence, les équations séculaires (2) se répètent par les mêmes translations :

$$\omega^2 \zeta_{\alpha}^{m+q} = \sum_{pk\beta} \frac{C_{\alpha}^{m-p}}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} \zeta_{\beta}^{pk+q}. \quad (3)$$

Supposons le milieu cristallin stable. Les oscillations atomiques (1) conservent partout des amplitudes bornées. La répétition des équations séculaires (2) par les translations  $\mathbf{q}$  du réseau cristallin (3) implique la relation (démontrée par l'algèbre linéaire)

$$\zeta_j^{\alpha} = \zeta_j^{\alpha} e^{-i2\pi \mathbf{S} \mathbf{m}} \quad (4)$$

<sup>(1)</sup> Il sera entendu que le chiffre romain I désigne une formule se trouvant dans la première partie du mémoire : « Énergie potentielle d'un cristal et constantes de rappel atomiques. »

$\mathbf{S}$  étant un vecteur de l'espace réciproque.

La répétition périodique des atomes entraîne celle de leurs oscillations. Elles forment des ondes planes dites ondes élastiques

$$\frac{\zeta_j^{\alpha}}{\sqrt{\mu_j}} \xi e^{-i2\pi \mathbf{S} \mathbf{m}}. \quad (5)$$

Soit  $g$  le nombre des atomes par motif cristallin. Compte tenu de (4), les équations séculaires (2) en nombre infini se réduisent à  $3g$  équations seulement :

$$\omega^2 \zeta_{\alpha}^j = \sum_{k\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{jk} \zeta_{\beta}^k \quad (6)$$

$$\gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \sum_a \frac{C_{\alpha}^{a}}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} e^{i2\pi \mathbf{S} \mathbf{a}}; \quad \mathbf{a} = \mathbf{m} - \mathbf{p} \quad (7)$$

$$j, k = 1, 2, \dots, g; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

et compte tenu de (35, I)

$$\gamma_{\beta\alpha}^{jk} = \gamma_{\alpha\beta}^{jk}.$$

A condition qu'elles soient toujours rapportées au même système de référence, les composantes tensorielles,  $\gamma_{\alpha\beta}^{jk}$ , peuvent être envisagées comme les éléments d'une matrice,  $\gamma$ , d'ordre  $3g \times 3g$ , que j'ai appelée matrice de Fourier, car ses termes  $\gamma_{\alpha\beta}^{jk}$  (7) sont égaux à des séries de Fourier. Le repère étant orthonormé, les composantes covariantes  $\zeta_{\alpha}^j$  et contravariantes  $\zeta^{\alpha}$  des vecteurs  $\zeta^j$  s'expriment par des nombres égaux (réels ou complexes). Elles peuvent donc être prises, de même, pour les éléments d'une matrice  $\zeta$  d'ordre  $3g \times 1$ . De la sorte, les  $3g$  équations linéaires (6) se groupent en une seule :

$$\omega^2 \zeta = \gamma \zeta.$$



Les carrés des pulsations,  $\omega^2$ , sont égaux aux valeurs caractéristiques de la matrice  $\gamma$ , et les vecteurs propres  $\zeta$  de la même matrice ont pour composantes les vecteurs  $\zeta^j$  ( $j = 1, 2, \dots, g$ ).

Nous pouvons toujours poser :

$$\zeta^\alpha = \omega^\alpha e^{-i2\pi(Sj - \theta j \alpha)} \quad (8)$$

$u^\alpha$  étant un nombre réel. Sauf si chaque atome se trouve, en position moyenne, sur un centre de symétrie, la propagation des oscillations est en général non uniforme à travers le motif cristallin ( $\theta j \alpha - \theta k \alpha \neq 0$ ).

La matrice de Fourier est hermitienne (6 ; 7), définie positive (le milieu cristallin supposé stable). C'est une fonction triplement périodique du vecteur d'onde  $S$  (4 ; 5). Ses périodes sont celles du réseau polaire. Si  $M$  est une translation de ce réseau, les vecteurs d'onde  $S$  et  $S + M$  pilotent les mêmes oscillations harmoniques, au nombre de  $3g$ . De plus :

$$\gamma(-S) = \gamma^*(S).$$

En conséquence :

$$\omega^2(-S) = \omega^2(S); \quad \zeta^\alpha(-S) = \zeta^{*\alpha}(S). \quad (9)$$

Les équations séculaires (2) se répètent seulement par toute translation  $q$  du réseau cristallin si le milieu cristallin est sans limite. Nous avons donc seulement démontré que les oscillations harmoniques des atomes s'organisent en ondes dans un milieu cristallin illimité. Il convient de se demander si les oscillations atomiques qui ont lieu dans un cristal, donc dans un milieu borné, forment aussi des ondes.

Reportons-nous à l'équation séculaire (6). Au facteur près

$$-\sqrt{\mu_j} \xi e^{-i2\pi S m}$$

son second membre exprime la force de rappel (4, 1) appliquée sur un atome  $mj$  engagé dans un milieu cristallin illimité. Compte tenu de (7), ce second membre peut encore être formulé :

$$\sum_a \left[ \sum_{k\beta} \frac{C_{jk}^a}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} \zeta_k^\beta \right] e^{i2\pi S a}. \quad (10)$$

Quand la distance  $|a|$  augmente, les constantes de rappel  $C_{jk}^a$  décroissent rapidement. La force de rappel appliquée sur un atome est donc surtout exercée par les atomes voisins. Elle admet un rayon d'action sensible  $R$  (Cauchy), tel que la somme (10) tronquée, étendue seulement aux translations  $a$  de module inférieur à  $R$ , se confonde sensiblement avec la somme intégrale étendue au milieu cristallin sans limites. Cependant, ce rayon d'action sensible est celui de la force de rappel  $F_j^m$  (2, 1), appliquée sur un atome en position  $j$ , strictement il ne se rapporte même qu'à la seule composante  $F_j^m$ . Mais les  $3g$  sommes partielles

$$\sum_{k\beta} \frac{C_{jk}^a}{\sqrt{\mu_j \mu_k}} \zeta_k^\beta; \quad \alpha = 1, 2, 3; \quad j = 1, 2, \dots, g;$$

diminuent en gros suivant la même loi quand  $a$  grandit. Pour une même oscillation harmonique, le rayon d'action sensible est à peu près le même pour tous les atomes d'un cristal. Toutefois, ainsi défini, le rayon d'action sensible est une fonction périodique du vecteur d'onde  $S$ ; et  $S$  donné, il varie encore avec les vecteurs  $\zeta^k$ , soit avec la pulsation  $\omega$  de l'oscillation. Mais, quand  $S$  et  $\omega$  varient, il oscille en général faiblement, sauf dans les cristaux ioniques, et nous ferons seulement état de sa limite supérieure.

Si le rayon d'action sensible,  $R$ , est infime par rapport à toutes les dimensions du cristal, les équations séculaires (2) se répètent encore sensiblement par toutes les translations  $q$  inscriptibles dans le corps du cristal; nous retrouvons des ondes. Au contraire, si le rayon d'action sensible excède toutes les dimensions du cristal, les équations (6) ne sont plus valables; nous retombons sur les équations primitives (2). Elles déterminent un vecteur  $\zeta_j^m$  par atome. Donc chaque atome effectue une oscillation singulière (que nul autre atome ne reproduit) comme s'il était engagé dans un milieu dénué de la structure réticulaire. Il n'existe plus d'ondes.

De nombreux phénomènes, entre autres l'effet Raman et la diffusion des rayons X, nous font connaître les oscillations atomiques qui constituent l'agitation thermique. Dans tous les cristaux, même s'ils sont minuscules, même s'ils sont formés par des ions, ces oscillations s'organisent en ondes. Donc, dans tous les cristaux les forces de rappel appliquées aux atomes admettent un rayon d'action sensible et qui est minime. C'est que les constantes de rappel  $C_{jk}^a$  tombent rapidement à zéro quand la distance  $|a + j - k|$  augmente, de sorte qu'elles s'annulent sensiblement quand cette distance atteint seulement quelques diamètres atomiques, excepté dans les cristaux ioniques. Car, les ions supposés sphériques, la composante coulombienne des constantes de rappel  $C_{jk}^a$  décroît seulement comme  $|a + j - k|^{-3}$ .

**II. Polarisation électrique produite dans un cristal ionique par les ondes élastiques.** — Dans un cristal ionique, un train d'ondes élastiques (5) produit une polarisation électrique qui est périodique :

$$Z^j e \frac{\zeta_j^\alpha}{\sqrt{\mu_j}} \xi e^{-i2\pi S m}. \quad (11)$$

$Z^j e$  est la charge électrique (positive ou négative) des ions en position  $j$  dans la maille. Prenant en compte cette polarisation, R. H. Lyddane et K. F. Hertzfeld (1938) [1], Kellermann (1940) [2], Kun Huang (1949) [3], parviennent à exprimer la



part coulombienne des coefficients  $\gamma_{\alpha\beta}^j$  (7) par une série rapidement convergente et démontrent que les ondes élastiques sont compatibles avec le champ électrique coulombien. Pourtant un fait important est négligé dans leurs études.

Ils admettent que les ions sont polarisés uniquement par le champ électrique des dipôles (11). Les ions se déforment en oscillant et cette déformation périphérique modifie fortement la densité de leur charge électrique  $Z^j e$ . En conséquence, les ions sont aussi polarisés électriquement par leur déformation (Le Corre, 1955) [4]. Et, cette seconde polarisation des ions, de même que la première, celle qui est développée par le champ électrique des dipôles, est de sens opposé à la polarisation électrique primitive (11), celle qui est produite par les oscillations. Si on la néglige, on surestime fortement la contribution du champ électrique coulombien aux forces de rappel interatomiques.

Toutes les oscillations du milieu cristallin forment des ondes, donc la matrice de Fourier détermine des oscillations conformes à celles du milieu cristallin. En particulier elle s'applique aux oscillations acoustiques de basse fréquence, objet de l'élasticité. Dans un cristal ionique, qui est sillonné par un train d'ondes élastiques (5 ; 8), tout motif cristallin acquiert une polarisation électrique :

$$\left[ \sum_j Z^j e^{ij\alpha} e^{-i2\pi(\mathbf{Sj} - \theta j\alpha)} \right] \xi_j e^{-i2\pi\mathbf{S}\mathbf{m}} ; \quad v_j^\alpha = \frac{w_j^\alpha}{\sqrt{\mu_j}} \quad (11)$$

$$\text{Comme :} \quad \sum_j Z^j e = 0$$

cette polarisation serait nulle si le motif cristallin oscillait sans subir de déformation. C'est ce qui a lieu sensiblement dans un train d'ondes formées par des oscillations acoustiques de basse fréquence. Au passage d'un tel train d'ondes, les différents atomes du motif cristallin accomplissent des oscillations qui ont sensiblement les mêmes amplitudes  $v_j^\alpha$  et les mêmes phases  $-2\pi(\mathbf{Sj} - \theta j\alpha)$  : car les phases  $2\pi\theta j\alpha$  sont elles-mêmes sensiblement égales, et le vecteur d'onde  $\mathbf{S}$  étant très petit par rapport aux périodes du réseau polaire, toutes les phases  $-2\pi\mathbf{Sj}$  sont minimales et ne peuvent donc différer que de quantités minimales. Donc, même dans les cristaux ioniques, la polarisation électrique produite par les oscillations acoustiques de basse fréquence reste faible, d'autant plus réduite que le vecteur d'onde est plus petit. Et la composante apportée par cette polarisation minime aux forces de rappel exercées sur les atomes reste donc relativement faible<sup>(1)</sup>. Je ne décrirai donc pas les propriétés particulières de cette composante. J'admettrai que les oscillations acoustiques de basse fréquence obéissent dans les cristaux ioniques aux mêmes lois que dans les autres cristaux (sauf bien entendu si le cristal est piézoélectrique).

<sup>(1)</sup> Si on la compare aux composantes coulombiennes des forces de rappel développées par les oscillations de haute fréquence.

**III. La dynamique des oscillations acoustiques de basse fréquence.** — Désormais je considérerai uniquement les oscillations acoustiques de basse fréquence, celles qui sont pilotées par des vecteurs d'onde fondamentaux (J. Laval, 1952) [5], très petits par rapport à tous les rayons de la première zone de L. Brillouin, et je substituerai au vecteur d'onde  $\mathbf{S}$  deux nouvelles variables  $\sigma$  et  $\mathbf{q}$  telles que :

$$\sigma \mathbf{q} = 2\pi \mathbf{S} \quad (12)$$

$\mathbf{q}$  est un vecteur unitaire normal au plan d'onde,  $\sigma$  est un nombre positif si  $\mathbf{q}$  et  $\mathbf{S}$  sont parallèles, négatif s'ils sont antiparallèles (son module  $|\sigma|$  est égal au nombre d'ondes dans la longueur  $2\pi$ ).

Selon la théorie classique de l'élasticité, dans tout milieu cristallin peuvent se propager, suivant toute direction  $\mathbf{q}$ , 3 oscillations rectilignes orthogonales. Si l'oscillation a lieu suivant la direction  $\mathbf{u}$ , et si  $V$  est sa vitesse de propagation

$$V^2 u^\alpha = \sum_\beta A^{\alpha\beta} u_\beta = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (13)$$

ou, en symbolisme matriciel :

$$V^2 \mathbf{u} - \mathbf{A} \mathbf{u} = 0 \quad (13 \text{ bis})$$

$\mathbf{u}$  est la matrice d'ordre  $3 \times 1$  formée par les 3 composantes  $u^\alpha$  ou  $u_\beta$  (dans le système de référence adopté (orthonormé)  $u^\alpha = u_\alpha$ ).  $\mathbf{A}$  est la matrice d'ordre  $3 \times 3$  formée par les 9 coefficients  $A^{\alpha\beta}$  :

$$A^{\alpha\beta} = \frac{1}{\rho} \sum_{\gamma, \delta} c^{\alpha\gamma, \beta\delta} q_\gamma q_\delta \quad (\gamma, \delta = 1, 2, 3) \quad (14)$$

$\rho$  est la masse spécifique du cristal.

Les coefficients  $c^{\alpha\gamma, \beta\delta}$  sont les coefficients d'élasticité définis par Voigt [6], symétriques en  $\alpha$  et  $\gamma$ , en  $\beta$  et  $\delta$ , et en  $\alpha\gamma$  et  $\beta\delta$ . Ils forment une densité tensorielle 4 fois contrevariante, ce qui impose des déplacements  $\xi u_\beta$  covariants et une force de rappel contrevariante, laquelle, rapportée à l'unité de volume du cristal, s'exprime, au point  $\mathbf{x}$  :

$$\mathbf{F}^\alpha = - \rho \sum_\beta A^{\alpha\beta} \xi u_\beta e^{-i\sigma \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}$$

La matrice de Fourier s'appliquant aux oscillations acoustiques de basse fréquence renferme donc une matrice atomique  $\mathbf{B}$  correspondant à la matrice classique  $\mathbf{A}$  (14). J'ai exposé la méthode à suivre pour extraire la matrice  $\mathbf{B}$  de la matrice de Fourier, sans faire nulle approximation, par les opérations classiques qui conservent un déterminant : (addition des lignes et des colonnes multipliées par des facteurs constants). J'ai démontré que toute matrice de Fourier détermine une matrice  $\mathbf{B}$  et une seule, et que cette matrice  $\mathbf{B}$  se rapporte aux oscillations acoustiques de basse fréquence, J. Laval (1952) [7]. Je rappellerai donc seulement les principes et les données essentielles, signalant toutefois qu'àfin de me conformer strictement aux définitions des géomètres, je prends



dans ce mémoire des constantes de rappel  $C_{\alpha\beta}^{m-\frac{p}{2}}$  égales, mais de signe opposé, à celles qui figurent dans ma première étude. (Sur l'élasticité du milieu cristallin.)

Le carré  $\omega^2$  de la pulsation est une fonction paire de  $\sigma$  (9), qui peut donc être développée en série suivant les puissances paires de cette variable :

$$\omega^2 = \Omega_0 + \Omega_2 \sigma^2 + \Omega_4 \sigma^4 + \dots$$

Les oscillations acoustiques sont caractérisées par leur fréquence qui tombe à zéro avec  $\sigma$  ; leur pulsation,  $\omega$ , est donc telle que :

$$\omega^2 = \Omega_2 \sigma^2 + \Omega_4 \sigma^4 + \dots \quad (15)$$

D'autre part, les oscillations acoustiques de basse fréquence se propagent, suivant une même direction, avec une vitesse  $V$  constante (13). Et comme :

$$\omega^2 = V^2 \sigma^2,$$

prendre en compte les oscillations acoustiques de basse fréquence, c'est conserver seulement le premier terme de la série (15) et poser :

$$\Omega_2 = V^2. \quad (16)$$

Développons la matrice de Fourier en série suivant les puissances entières et positives de  $\sigma$  :

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_1 \sigma + \gamma_2 \sigma^2 + \dots$$

Les matrices  $\gamma_0, \gamma_2, \dots$ , sont réelles et symétriques, les matrices  $\gamma_1, \gamma_3, \dots$ , imaginaires pures et antisymétriques, et la matrice  $\gamma_0$  est seulement de rang  $3g - 3$ , car, compte tenu des égalités (5, I)

$$\sum_j \sqrt{\mu_j} \gamma_{0\alpha\beta}^{jk} = \sum_k \sqrt{\mu_k} \gamma_{0\alpha\beta}^{jk} = 0. \quad (17)$$

La matrice de Fourier a pour équation caractéristique (I représentant la matrice unité) :

$$|\gamma - \omega^2 I| = \omega^{2r} - \tau^1 \omega^{2(r-1)} + \tau^2 \omega^{2(r-2)} - \dots + (-1)^r \tau^r = 0 \quad (18)$$

$(r = 3g).$

$\tau^n$  est la somme des mineurs principaux d'ordre  $(n \times n)$  pris dans le déterminant  $|\gamma|$  :

$$\tau^n = \tau_0^n + \tau_2^n \sigma^2 + \tau_4^n \sigma^4 + \dots \quad (19)$$

Les relations (17) donnent :

$$\left. \begin{aligned} \tau_0^r &= \tau_0^{r-1} = \tau_0^{r-2} = 0 \\ \tau_2^r &= \tau_2^{r-1} = 0 \\ \tau_4^r &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Portons les expressions (15) de  $\omega^2$  et (19) de  $\tau^n$  dans l'équation caractéristique (18). Elle devient, compte tenu de (20) :

$$\varphi_6 \sigma^6 + \varphi_8 \sigma^8 + \dots = 0$$

et

$$\varphi_6 = \varphi_8 = \dots = 0.$$

Remplaçant  $\Omega_2$  par  $V^2$  (16) dans l'expression de  $\varphi_6$ , nous obtenons :

$$\tau_0^{r-3} V^6 - \tau_2^{r-2} V^4 + \tau_4^{r-1} V^2 - \tau_6^r = 0$$

ou, puisque  $\tau_0^{r-3}$  est toujours différent de zéro :

$$V^6 - \frac{\tau_2^{r-2}}{\tau_0^{r-3}} V^4 + \frac{\tau_4^{r-1}}{\tau_0^{r-3}} V^2 - \frac{\tau_6^r}{\tau_0^{r-3}} = 0. \quad (21)$$

C'est une équation du troisième degré dont l'inconnue est  $V^2$ . Le milieu cristallin supposé stable, elle a toujours 3 racines réelles et positives. Ainsi, la matrice de Fourier détermine les vitesses des ondes élastiques de basse fréquence.

Reste à extraire de la matrice de Fourier (6 ; 7) la matrice  $B$  dont l'équation caractéristique

$$|B - V^2 I| = 0$$

est l'équation (21), et qui détermine les directions  $u$  des elongations :

$$V^2 u_\alpha - \sum_\beta B_{\alpha\beta} u_\beta = 0; \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

On y parvient en prenant en compte au lieu de la matrice de Fourier primitive (6 ; 7) une de ses variantes,  $\Gamma$ , se prêtant mieux au calcul :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\beta}^{jk} &= \sum_a C_{\alpha\beta}^{ja} e^{i\sigma q(a+j-k)} \\ &= \Gamma_{0\alpha\beta}^{jk} + \Gamma_{1\alpha\beta}^{jk} \sigma + \Gamma_{2\alpha\beta}^{jk} \sigma^2 + \dots \end{aligned} \quad (22)$$

On trouve :

$$\mu B_{\alpha\beta} = i \sum_{jk} \Gamma_{1\alpha\epsilon}^{jk} y_\beta^{k\epsilon} + \sum_{jk} \Gamma_{2\alpha\beta}^{jk} \sigma^2; \quad \epsilon = 1, 2, 3 \quad (23)$$

$\mu$  est la masse du motif cristallin :

$$\mu = \sum_j \mu_j.$$

Les facteurs  $y_\beta^{k\epsilon}$  (qui s'expriment par des nombres réels), sont les racines des  $3g$  équations linéaires :

$$\sum_{k\epsilon} \Gamma_{0\alpha\epsilon}^{jk} y_\beta^{k\epsilon} = i \sum_k \Gamma_{1\alpha\beta}^{jk} \quad (24)$$

$j, k = 1, 2, \dots, g; \alpha, \epsilon = 1, 2, 3; \beta$  constant.

Les égalités (5, I) et (38, I) entraînent respectivement les relations :

$$\sum_j \Gamma_{0\alpha\epsilon}^{jk} = \sum_k \Gamma_{0\alpha\epsilon}^{jk} = 0; \quad (25)$$

$$\sum_{jk} \Gamma_{1\alpha\beta}^{jk} = 0; \quad (26)$$

donc les équations (24) admettent toujours une solution. Mais la matrice  $\Gamma_0$  (22) étant seulement de rang  $3g - 3$  (25), seules les  $3g - 3$  différences

$$\delta_{\beta}^{k-n\epsilon} = y_\beta^{k\epsilon} - y_\beta^{n\epsilon} \quad (27)$$

sont déterminées :  $n$  donné ;  $k = 1, 2, \dots, n - 1, n + 1, \dots, g; \epsilon = 1, 2, 3$ .



Ces différences sont les racines des  $3g - 3$  équations :

$$\sum_{k\varepsilon} \Gamma_0^{jk} \delta^{k-n\varepsilon} = i \sum_k \Gamma_1^{jk} \alpha_\beta \quad (28)$$

$$j = 1, 2, \dots, n-1, n+1, \dots, g;$$

$$\alpha = 1, 2, 3; \quad \beta \text{ constant}$$

où les coefficients des inconnues  $\Gamma_0^{jk}$  forment une matrice  $\Gamma_0$ , seulement d'ordre  $3(g-1) \times 3(g-1)$ , obtenues en supprimant dans la matrice  $\Gamma_0$  les trois lignes et les trois colonnes  $n, \varepsilon$  ( $\varepsilon = 1, 2, 3$ ).

Les relations (26) et (27) donnent l'égalité

$$\sum_{jk\varepsilon} \Gamma_1^{jk} y_\beta^{k\varepsilon} = \sum_{jk\varepsilon} \Gamma_1^{jk} \delta^{k-n\varepsilon} \quad (29)$$

La somme

$$\sum_{jk\varepsilon} \Gamma_1^{jk} y_\beta^{k\varepsilon}$$

est constante, indépendante de la matrice  $\Gamma_0$  prise pour l'évaluer (c'est-à-dire indépendante de  $n$ ).

Prenons en compte les coefficients

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}^{j\delta} = -\frac{1}{v} \sum_{ak} C_{\alpha\beta}^a (a^\delta + j^\delta - k^\delta); \quad \delta = 1, 2, 3 \quad (30)$$

$v$  étant le volume du motif cristallin (égal à celui de la maille élémentaire). Il vient :

$$i \sum_k \Gamma_1^{jk} \zeta_\beta^k = v \sum_\delta \mathcal{L}_{\alpha\beta}^{j\delta} q_\delta \quad \zeta = 1, 2, 3. \quad (31)$$

La matrice  $\Gamma_0$  étant régulière, admet une matrice réciproque  $G$ . En conséquence, compte tenu de (28) et (31) :

$$\delta^{k-n\varepsilon} = v \sum_\delta \left( \sum_{\zeta} C_{\alpha\beta}^{\zeta} \Gamma_1^{j\zeta} \mathcal{L}_{\alpha\beta}^{j\delta} \right) q_\delta \quad (32)$$

$$j = 1, 2, \dots, n-1, n+1, \dots, g.$$

Il sera entendu désormais que l'indice  $n$  est exclu de toutes les sommations sur  $j$  et  $k$  qui portent sur des termes renfermant en facteurs les éléments d'une matrice  $G$ . D'autre part, la matrice  $\Gamma_1$  (22) est antisymétrique, donc :

$$i \sum_j \Gamma_1^{jk} \alpha_\varepsilon = -i \sum_j \Gamma_1^{kj} \alpha_\varepsilon = -v \sum_\gamma \mathcal{L}_{\alpha\beta}^{k\gamma} q_\gamma; \quad \gamma = 1, 2, 3. \quad (33)$$

Et posant :

$$\mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta} = -v \sum_{jk\varepsilon} \mathcal{L}_{\alpha\beta}^{k\gamma} \Gamma_1^{j\zeta} \mathcal{L}_{\alpha\beta}^{j\delta} \quad (34)$$

nous obtenons, compte tenu de (29), (32) et (33)

$$i \sum_{jk\varepsilon} \Gamma_1^{jk} y_\beta^{k\varepsilon} = v \sum_{\gamma\delta} \mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta} q_\gamma q_\delta. \quad (35)$$

Les relations (40, I) de Max Born écartées, la densité tensorielle ( $\mathcal{L}_{\alpha\beta}^{j\delta}$ ) (30), symétrique en  $\alpha$  et  $\beta$  (35, I), peut être posée covariante par rapport aux mêmes indices, et contrevariante en  $\delta$ . Ces variances s'accordent avec la covariance de la force

de rappel (1, I ; 2, I ; 4, I) et avec la contrevariance des elongations, mais excluent la permutation de  $\beta$  et de  $\delta$  permise par les relations (40, I). D'autre part, la sommation sur  $\varepsilon$  et  $\zeta$  (34) élimine ces indices par contraction. Donc, la densité tensorielle ( $\mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta}$ ) est covariante en  $\alpha$  et  $\beta$ , contrevariante en  $\gamma$  et  $\delta$ . En outre, la matrice  $\Gamma_0$  étant symétrique, toute matrice  $\Gamma_0$  est de même ( $n = 1, 2, \dots, g$ ), et, par conséquent, toute matrice  $G$  est aussi symétrique. Donc les coefficients  $\mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta}$  sont symétriques en  $\alpha\gamma$  et  $\beta\delta$ , c'est-à-dire :

$$\mathcal{M}_{1\beta\alpha}^{j\gamma} = \mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta}$$

mais ils n'ont nulle autre symétrie tensorielle. Posons :

$$\mathcal{N}_{2\alpha\beta}^{j\delta} = -\frac{1}{2v} \sum_{ajk} C_{\alpha\beta}^a (a^\gamma + j^\gamma - k^\gamma) (a^\delta + j^\delta - k^\delta). \quad (36)$$

Il vient :

$$\sum_{jk} \Gamma_2^{jk} = v \sum_{\gamma\delta} \mathcal{N}_{2\alpha\beta}^{j\delta} q_\gamma q_\delta. \quad (37)$$

La densité tensorielle ( $\mathcal{N}_{2\alpha\beta}^{j\delta}$ ) est aussi covariante en  $\alpha$  et  $\beta$ , contrevariante en  $\gamma$  et  $\delta$ . Et, d'après leur définition (36), les coefficients  $\mathcal{N}_{2\alpha\beta}^{j\delta}$  sont symétriques en  $\alpha$  et  $\beta$ , en  $\gamma$  et  $\delta$ , et par conséquent en  $\alpha\gamma$  et  $\beta\delta$ ; ils prennent donc 36 valeurs distinctes pour un cristal triclinique.

Posons enfin :

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta}^{j\delta} = \mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta} + \mathcal{N}_{2\alpha\beta}^{j\delta} \quad (38)$$

et

$$\mathcal{O}_{\alpha\beta}^{j\delta} = \frac{1}{2} (\mathcal{N}_{\alpha\beta}^{j\delta} + \mathcal{N}_{\alpha\beta}^{\delta j}). \quad (39)$$

Compte tenu du fait que les deux facteurs  $q_\gamma$  et  $q_\delta$  sont permutable (35), (37), les égalités (23), (35) et (37) donnent :

$$B_{\alpha\beta} = \frac{1}{\rho} \sum_{\gamma\delta} \mathcal{O}_{\alpha\beta}^{j\delta} q_\gamma q_\delta; \quad \rho = \frac{\mu}{v} \quad (40)$$

$$\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, 2, 3.$$

La densité tensorielle ( $\mathcal{N}_{\alpha\beta}^{j\delta}$ ) (38) a les mêmes variances que ces composantes ( $\mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta}$ ) et ( $\mathcal{N}_{2\alpha\beta}^{j\delta}$ ), mais sa symétrie est celle de son terme le moins symétrique ( $\mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta}$ ). Les coefficients  $\mathcal{N}_{\alpha\beta}^{j\delta}$  sont donc seulement symétriques en  $\alpha\gamma$  et  $\beta\delta$ . Comme les coefficients de Voigt, ils sont assujettis à la symétrie du milieu cristallin, et suivant les mêmes lois. Mais leur symétrie tensorielle est moins élevée que celle des coefficients de Voigt; leurs valeurs distinctes sont donc plus nombreuses : 45 au lieu de 21, pour un cristal triclinique, 4 au lieu de 3, pour un cristal cubique holoèdre.

Les coefficients  $\mathcal{O}_{\alpha\beta}^{j\delta}$  (39) ont la même symétrie que leurs composantes  $\mathcal{M}_{1\alpha\beta}^{j\delta}$  (36), car étant symétriques en  $\alpha\gamma$  et  $\beta\delta$ , et en  $\gamma$  et  $\delta$ , ils le sont aussi en  $\alpha$  et  $\beta$ . Leurs valeurs distinctes sont donc au



nombre de 36 pour un cristal triclinique, de 3 pour un cristal cubique holoèdre. Je les appellerai coefficients dynamiques, car ils se rapportent aux équations dynamiques des ondes élastiques. Tous peuvent être déduits des vitesses de ces ondes. Au contraire, les mêmes vitesses ne suffisent pas pour déterminer tous les coefficients  $\mathcal{N}_{\alpha\beta}^{\delta}$  (38).

Remarquons, à ce point, que nous avons défini les coefficients  $\mathcal{M}_1 \gamma_{\alpha\beta}^{\delta}$  (34),  $\mathcal{M}_2 \gamma_{\alpha\beta}^{\delta}$  (36),  $\mathcal{N}_{\alpha\beta}^{\delta}$  (38),  $\mathcal{O}_{\alpha\beta}^{\delta}$  (39) et la matrice atomique  $B$  (40) sans faire appel à la symétrie des constantes de rappel  $C_{\alpha\beta}^{m-p}$  en  $\alpha$  et  $\beta$ ; seules ont été prises en compte les relations fondamentales (38, 1). La symétrie des coefficients d'élasticité dynamiques, celle de la matrice atomique, restent donc les mêmes que les constantes de rappel soient ou non symétriques en  $\alpha$  et  $\beta$ .

Nous devons maintenant vérifier que les oscillations acoustiques déterminées par la matrice atomique  $B$  (23; 40) sont bien celles qui sont observables à l'échelle macroscopique. Soit :

$$\zeta^{\alpha} \xi e^{-i\sigma q(m+1)}; \quad \ddot{\xi} = -\omega^2 \xi$$

une oscillation acoustique de basse fréquence. Les vecteurs  $\zeta^j$  satisfont les équations séculaires :

$$\mu_j \omega^2 \zeta_{\alpha}^j = \sum_{k\beta} \Gamma_{\alpha\beta}^{jk} \zeta_{k\beta}^j; \quad j, k = 1, 2, \dots, g; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (41)$$

et compte tenu de (9)

$$\zeta^{\alpha} = (u^{\alpha} + v^{\alpha} \sigma^2 + \dots) e^{i(\varphi^{\alpha} \sigma + \dots)} \quad (42)$$

( $\varphi^{\alpha}$  est un scalaire).

La force de rappel exercée sur un atome qui effectue une oscillation harmonique, de pulsation  $\omega$ , est proportionnelle à  $\omega^2$ . Or, les oscillations acoustiques de basse fréquence se propagent avec une vitesse  $V$  constante; leur pulsation  $\omega$  est donc proportionnelle à  $\sigma$  :

$$\omega = V\sigma. \quad (43)$$

Et les forces de rappel produites par ces oscillations sont, en conséquence, proportionnelles à  $\sigma^2$ .

Développons en série la matrice  $\Gamma$  (22) suivant les puissances entières et positives de  $\sigma$ , et portons la série obtenue, les expressions (42) de  $\zeta^{\alpha}$ , (43) de  $\omega$ , dans les équations (41). Elles deviennent, en négligeant les termes qui renferment la variable  $\sigma$  portée à des puissances supérieures à 2 :

$$\begin{aligned} \mu_j V^2 \sigma^2 u_{\alpha}^j = & \sum_{k\beta} \left\{ \Gamma_{0\alpha\beta}^{jk} u_{k\beta}^j \right. \\ & + (i \Gamma_{0\alpha\beta}^{jk} \varphi_{k\beta} + \Gamma_{1\alpha\beta}^{jk}) u_{k\beta}^j \sigma \\ & + \left[ \Gamma_{0\alpha\beta}^{jk} \omega_{k\beta}^2 + \left( -\frac{1}{2} \Gamma_{0\alpha\beta}^{jk} (\varphi_{k\beta})^2 + i \Gamma_{1\alpha\beta}^{jk} \varphi_{k\beta} \right. \right. \\ & \left. \left. + \Gamma_{2\alpha\beta}^{jk} \right) u_{k\beta}^j \right] \sigma^2 \left. \right\}. \quad (44) \end{aligned}$$

Le second membre de cette équation exprime au facteur près <sup>(1)</sup>

$$-\xi e^{-i\sigma q(m+1)}$$

la composante  $\alpha$  de la force de rappel appliquée sur un atome  $m_j$ . Cette force étant proportionnelle à  $\sigma^2$  nous avons :

1°  $\sum_{k\beta} \Gamma_{0\alpha\beta}^{jk} u_{k\beta}^j = 0$ , et, compte tenu de (25), cette condition est remplie par

$$u_{k\beta}^j = u_{\beta}^j; \quad k = 1, 2, \dots, g; \quad \beta = 1, 2, 3. \quad (45)$$

L'oscillation

$$u \xi e^{-i\sigma q m} \quad (46)$$

est celle qui est accomplie par le motif cristallin tout entier. Mais les périodes du milieu cristallin couvrent tout au plus quelques dizaines d'ångströms. L'oscillation observable à l'échelle macroscopique s'exprime donc, au point  $x$  :

$$u \xi e^{-i\sigma q x}. \quad (46 \text{ bis})$$

2° Compte tenu de (45),

$$\sum_{k\beta} (i \Gamma_{0\alpha\beta}^{jk} \varphi_{k\beta} + \Gamma_{1\alpha\beta}^{jk}) u_{\beta}^j = 0,$$

ou, puisque  $\beta$  est un indice muet

$$i \sum_{k\beta} \Gamma_{0\alpha\beta}^{jk} \varphi_{k\beta} u_{\beta}^j + \sum_{k\beta} \Gamma_{1\alpha\beta}^{jk} u_{\beta}^j = 0,$$

condition remplie par

$$\varphi_{k\beta} u_{\beta}^j = \sum_{\beta} y_{\beta}^k u_{\beta}^j. \quad (47)$$

Les différences de phases  $\varphi_{j\beta} - \varphi_{k\beta}$  sont donc des fonctions linéaires des différences  $y_{\beta}^j - y_{\beta}^k$ .

Les conditions (45) et (47) satisfaites, sommons maintenant sur  $j$  les deux membres des équations (44). Compte tenu de la relation (25), les amplitudes inobservables  $u_{k\beta}^j$ , celles des oscillations que les atomes du motif cristallin accomplissent les uns par rapport aux autres, et les carrés de phase,  $(\varphi_{k\beta})^2$ , grandeurs également inobservables, s'éliminent. Nous obtenons les trois équations séculaires satisfaites par les oscillations en bloc du motif cristallin (46)

$$\mu V^2 u_{\alpha} = \sum_{\beta} \left( \sum_{jk} i \Gamma_{1\alpha\beta}^{jk} y_{\beta}^k + \sum_{jk} \Gamma_{2\alpha\beta}^{jk} \right) u_{\beta}$$

ou en prenant en compte les coefficients  $B_{\alpha\beta}$  (23)

$$V^2 u_{\alpha} = \sum_{\beta} B_{\alpha\beta} u_{\beta}.$$

**IV. Désaccord entre la théorie classique et la théorie atomique.** — La matrice atomique  $B$  (40) est bien celle qui détermine les vitesses de propa-

<sup>(1)</sup> Dans ce facteur  $\sigma$  est pris en compte seulement dans la phase de l'oscillation; et, si la force de rappel est proportionnelle à  $\sigma^2$ , le coefficient de  $-\xi e^{-i\sigma q(m+1)}$  doit être proportionnel à  $\sigma^2$ .



gation,  $V$ , et la direction  $u$  des oscillations observables à l'échelle macroscopique (46 bis). Elle a la même forme que la matrice classique,  $A$ , (14). Elle est de même symétrique en  $\alpha$  et  $\beta$ , et se rapporte à des coefficients d'élasticité en même nombre. Mais la similitude entre les deux matrices s'arrête là. Les coefficients d'élasticité qui entrent dans l'une et l'autre n'ont pas la même symétrie tensorielle et, par conséquent, prennent en général des valeurs distinctes qui ne sont pas en même nombre. En outre, la matrice atomique est covariante en accord avec des elongations contrevariantes et des forces de rappel covariantes (2, 1). La matrice classique, déduite de l'élasticité statique, se rapporte au contraire à des elongations covariantes et à des forces de rappel contrevariantes.

La théorie classique de l'élasticité a été portée à un tel degré de perfection qu'elle paraît la vérité même. Et l'on est tenté d'accuser de négligence toute autre théorie qui s'en écarte. En particulier, les théories fondées sur la structure atomique sont toutes déduites de la matrice de Fourier, laquelle est définie par des séries illimitées, et suppose donc un milieu cristallin sans limite. Or, si un cristal homogène est exempt de tensions internes (hors les tensions thermiques), tout milieu cristallin illimité serait le siège de tensions permanentes (Kun Huang, 1950), et c'est pour les avoir ignorées que l'on trouverait une matrice atomique irréductible à la matrice classique. Mais ces tensions inhérentes aux milieux cristallins illimités ont été prises en compte par un raisonnement trompeur <sup>(1)</sup>[8]. Leur existence même n'est nullement prouvée.

Toutes les expériences révèlent des ondes élas-

<sup>(1)</sup> Kun Huang considère un cristal, siège de tensions constantes, donc en état de déformation constante, qui accomplit trois rotations infinitésimales autour des trois axes de coordonnées. Il envisage d'abord les trois rotations comme des déformations supplémentaires et exprime l'énergie nécessaire pour les produire. Puis, reconnaissant que nul effort n'est exercé sur le cristal pendant les rotations, il pose nulle l'énergie qu'il vient d'évaluer, d'où il déduit des relations entre les tensions et les coefficients d'élasticité.

Mais, au cours des trois rotations effectuées à déformation constante, l'énergie potentielle du cristal ne varie point. Et s'il n'est point de variation d'énergie, il est impossible d'en définir. Il n'existe aucune relation entre les déformations (rapportées à un système de référence lié au milieu cristallin libre de toute contrainte) et les rotations. On peut donner aux rotations toute amplitude infinitésimale, les déformations restant nulles ou constantes. Donc, en multipliant une tension par une rotation, on ne définit pas une densité d'énergie, et non plus en multipliant un coefficient d'élasticité par une rotation et par une déformation, ou par deux rotations. Ces produits n'ont pas la variance d'une densité d'énergie, c'est-à-dire que multipliés par l'unité de volume ils ne sont pas invariants ; en outre, leurs facteurs sont incohérents, les tensions, les coefficients d'élasticité et les déformations se rapportant à un seul système de référence, les rotations à deux. (Voir première partie : « L'énergie potentielle d'un cristal et les constantes de rappel atomiques », § VI.)

tiques dans les cristaux. La force de rappel exercée sur tout atome admet un rayon d'action sensible. Les oscillations déterminées par la matrice de Fourier sont bien celles qui ont lieu dans les cristaux, tant qu'ils sont, sans irrégularités, exempts de tensions accidentelles et que la loi de Hooke reste valable. La théorie atomique telle qu'elle vient d'être développée ne pêche donc point par omission. Fondée sur les propriétés communes à tous les cristaux, elle s'applique à tous les champs de force existant dans les milieux cristallins, mais, en conséquence, elle ne tient nul compte des lois propres à chaque champ. Ces lois déterminent les propriétés particulières des matrices atomiques. Elles peuvent élever la symétrie des coefficients d'élasticité au-dessus du degré prévu. Il convient donc de rechercher s'il existe des champs de forces qui impliquent une matrice atomique identique à la matrice classique, c'est-à-dire : des coefficients dynamiques (39)  $\mathcal{D}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$  identiques aux coefficients de Voigt. Supposons les coefficients dynamiques tels. Nous devons prendre les constantes de rappel contrevariantes :  $C_{\alpha\gamma,\beta\delta}^{\alpha\gamma,\beta\delta}$ . Les coefficients  $\mathcal{M}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$  (36) sont symétriques en  $\alpha$  et  $\gamma$ , et en  $\beta$  et  $\delta$  : sinon les coefficients  $\mathcal{D}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$  resteraient dissymétriques en  $\alpha$  et  $\gamma$ , et en  $\beta$  et  $\delta$ , et différencieraient des coefficients de Voigt. Donc les coefficients  $\mathcal{M}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ , déjà symétriques (par définition) en  $\alpha$  et  $\beta$ , et en  $\gamma$  et  $\delta$ , doivent être symétriques par rapport à leurs quatre indices. Et cette condition est satisfaite si les constantes de rappel dérivent d'un champ de forces centrales (49, 1) [9]. De même, les coefficients  $\mathcal{L}_{\alpha\beta,\gamma\delta}$  et  $\mathcal{L}_{\beta\delta,\alpha\gamma}$  (30) sont nécessairement symétriques, les premiers en  $\beta$  et  $\delta$ , les seconds en  $\alpha$  et  $\gamma$  (34 ; 38 ; 39). En conséquence, les constantes de rappel doivent en outre être assujetties aux relations de Max Born (40 bis, 1). Et cette seconde condition est aussi remplie par un champ de forces centrales. Ainsi, des coefficients dynamiques identiques aux coefficients de Voigt se rapportent à l'élasticité d'un milieu cristallin dont les atomes sont unis par des forces centrales (49, 1).

Inversement, si les atomes sont liés par des forces centrales, la matrice atomique  $B$  (40) se confond avec la matrice classique  $A$  (14). Max Born le démontre [9]. Il confirme en chaque point la théorie classique, sauf si la position moyenne de chaque atome coïncide avec un centre de symétrie, auquel cas il retrouve les relations de Cauchy. Mais s'il obtient ces relations, c'est en faisant état de la structure atomique. Les théoriciens de l'élasticité ne prennent point en compte cette structure (inconnue au temps où Voigt accomplissait ses admirables travaux), ils supposent le milieu cristallin homogène à toute échelle. Ils ne peuvent donc obtenir les relations de Cauchy, inhérentes à la structure réticulaire, et par conséquent les récuser. A cela près, la théorie classique des ondes élastiques



s'accorde exactement avec un champ de forces centrales.

**V. La symétrie du milieu cristallin et la symétrie des oscillations atomiques. Cas d'un champ de forces centrales.** — N'était l'agitation thermique des atomes, le champ de forces dans les cristaux aurait à chaque instant la symétrie du milieu cristallin, mais en fluctuant il reprend cette symétrie en moyenne dans le temps. Les constantes de rappel  $C_{\alpha\beta}^{m-p}$  se rapportent précisément aux positions moyennes des atomes. Il en résulte que les tenseurs ( $C_{\alpha\beta}^{m-p}$ ) ( $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ ) sont assujettis à la symétrie du milieu cristallin. Elle réduit, comme l'on sait, le nombre de leurs composantes distinctes, et s'inscrit, par ces composantes, dans la matrice de Fourier (D. Cribier, 1953) [10] et dans la matrice atomique  $B$  (40). En conséquence, les oscillations déterminées par ces deux matrices se répètent, à l'amplitude et à la phase près, par toutes les opérations de symétrie qui amènent leurs vecteurs d'onde en coïncidence, mais seulement par ces opérations de symétrie.

La théorie classique de l'élasticité se rapporte à un champ de forces centrales, et, supposer les atomes unis par des forces de cohésion centrales, c'est élever la symétrie des coefficients d'élasticité dynamique (39) et, par conséquent, c'est définir des oscillations acoustiques de basse fréquence qui se répètent par des opérations de symétrie n'appartenant pas au milieu cristallin (Y. Le Corre, 1954) [4].

Dans un cristal quadratique de phosphate monoammonique  $H^2(NH^4)PO_4$ , des oscillations rectilignes, transversales, les elongations parallèles aux plans réticulaires 100, peuvent se propager, les unes suivant un axe de symétrie binaire (direction 010), les autres suivant un axe de symétrie

quaternaire (direction 001). Selon la théorie classique, ces oscillations, de même polarisation, se propagent avec la même vitesse suivant l'axe de symétrie binaire et suivant l'axe de symétrie quaternaire; de sorte que, pilotées par des vecteurs d'onde ayant le même module, elles viennent en coïncidence (à l'amplitude et à la phase près) par une rotation d'un quart de tour accomplie autour d'un axe de symétrie binaire (direction 100), donc par une opération qui ne ramène pas le milieu cristallin sur lui-même.

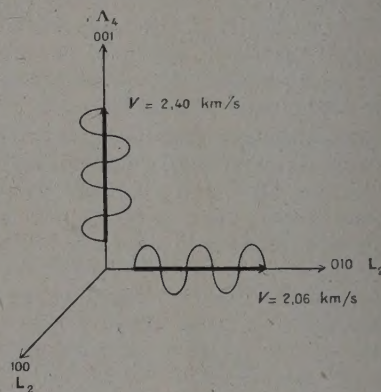


FIG. 1.

La théorie atomique prévoit au contraire deux vitesses de propagation distinctes suivant l'axe de symétrie binaire et suivant l'axe de symétrie quaternaire. L'expérience révèle deux vitesses différentes. La même observation peut être faite sur tous les cristaux quadratiques.

C'est la théorie classique qui est en désaccord avec les faits [11], [12].

Manuscrit reçu le 6 novembre 1956.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] LYDDANE (R. H.) et HERTZFELD (K. F.), *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 846.
- [2] KELLERMANN (E. W.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1940, **A 238**, 513.
- [3] HUANG (K.), *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 733.
- [4] LE CORRE (Y.), *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1954, **77**, 1363; 1955, **78**, 33.
- [5] LAVAL (J.), *Bull. Soc. franç. Minéralogie*, 1941, **64**, 1.
- [6] VOIGT (W.), *Lehrbuch der Krystallophysik*, Leipzig, Teubner, 1910.
- [7] LAVAL (J.), *C. R. Acad. Sc.* 1951, **292**, 1947. L'état solide (Congrès Solvay), Bruxelles: Stoops, 1952, 273.
- [8] HUANG (K.), *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 203**, 178.
- [9] BORN (M.), *Atomtheorie des Festen Zustandes*, Leipzig, Teubner, 1923.
- [10] CRIBIER (D.), *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 293.
- [11] LE CORRE (Y.), *J. Physique Rad.* 1956, **17**, 924.
- [12] RAMAN (C. V.) et VISWANATHAN (K. S.), *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1955, **42**, 1, 51.



## RÉSISTANCES ET CAPACITÉ INTERNES D'UNE PHOTOPILE AU SÉLÉNIUM AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par G. BLET,

Docteur ès Sciences, Chef du Laboratoire de Photométrie du C. R. S. I. M.

**Introduction.** — Pour compléter l'étude des propriétés photoélectriques d'une photopile au sélénium aux basses températures, nous avons jugé nécessaire de déterminer ses caractéristiques purement électriques, à savoir ses résistances et sa capacité.

Les résistances (directe et inverse) peuvent se déterminer de plusieurs manières, la résistance représentant le quotient  $V/I$  de la tension aux bornes par le courant traversant la cellule. Mais cette valeur dépend essentiellement de la tension appliquée puisque la cellule à couche d'arrêt ne suit pas la loi d'Ohm. Il faut donc choisir une méthode de mesure permettant d'avoir des résultats comparables aux diverses températures et d'interprétation relativement facile. D'autre part la mesure doit être aisée. Nous avons le choix entre la mesure à tension constante et la mesure à intensité constante. Dans le premier cas, la grandeur mesurée  $I = V/R$  est proportionnelle à la conductance  $\gamma = 1/R$ . Dans le second cas, la grandeur mesurée  $V = IR$  est proportionnelle à la résistance  $R$ .

La capacité interne est beaucoup plus difficile à déterminer car la grandeur qui intervient dans la mesure dépend de la méthode employée. On ne peut avoir recours aux schémas simples qui sont passifs, alors qu'une cellule est un conducteur actif par suite des déplacements de charges et de piégeage ou de libération des électrons.

Ainsi une mesure de transmittance en courant alternatif sera délicate à cause de la résistance shunt, elle-même variable avec la température.

Pour les mêmes raisons, une mesure au pont sera pratiquement inextricable. Toutefois ces deux méthodes indiquent une variation de même sens que la température pour la grandeur désignée par  $C$  dans les formules.

Au contraire, la lenteur de l'établissement de la différence de potentiel aux bornes d'une cellule traversée par un courant constant (voir plus loin, chapitre A) indique une augmentation de la constante de temps que l'on serait tenté d'interpréter comme due à une augmentation de la capacité. De même la diminution du taux de modulation, lorsque la température baisse (pour un flux lumineux modulé), porterait à croire que la capacité a augmenté.

Ces diverses contradictions apparentes nous ont

amené à utiliser une autre méthode semblant plus correcte. Nous constituons un circuit oscillant avec la cellule aux bornes d'une inductance sans fer. Ce circuit est placé dans un oscillateur particulièrement stable, et d'une mesure de fréquence on peut déduire la capacité équivalente de la cellule. Dans un tel circuit on peut démontrer que la résistance série et la résistance shunt interviennent au second ordre seulement dans le calcul exact de la fréquence. Cette méthode nous a paru la plus correcte.

### PREMIÈRE PARTIE

#### Mesure des résistances directe et inverse

Nous avons utilisé successivement les deux méthodes à courant constant et à tension constante.

Nous avons ensuite relevé le réseau complet des caractéristiques et tenté d'en donner une interprétation théorique.

**A. MESURES A COURANT CONSTANT.** — Une source de tension élevée débite dans une résistance de plusieurs milliers de mégohms en série avec la cellule. La tension est réglée pour que le courant ait une valeur fixe et stable de  $5 \cdot 10^{-8}$  Ampère. La tension qui apparaît alors aux bornes de la cellule est mesurée avec un voltmètre à lampes.

Toutefois, nous avons mis au point un voltmètre à charge cathodique, à faible courant grille, selon le schéma de la figure 1.

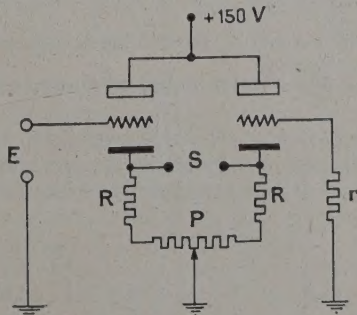


Fig. 1. — Voltmètre à lampe : lampe 12AU7 ;  $R = 2\,200\ \Omega$  ;  $P = 1\,000\ \Omega$  ;  $r = 5\ \text{M}\Omega$  ; E, entrée ; S, sortie.



Dans un tel montage la polarisation initiale est voisine de 5 volts et le courant grille (en choisissant la lampe) peut être inférieur à  $10^{-11}$ , valeur que l'on peut considérer comme négligeable devant le courant de mesure  $5 \cdot 10^{-8}$ . Le gain d'un tel amplificateur à charge cathodique est de 0,75 dans ces conditions et la stabilité est excellente.

Les mesures ont donné les résultats rassemblés dans le tableau ci-après :

TABLEAU I

$T$ °K	100	125	150	175	200	225	250	275
$R$ directe								
M $\Omega$	29,0	26,6	24,6	18,7	8,78	3,84	1,96	0,78
$R$ inverse								
M $\Omega$	93,6	81,8	71,0	43,2	19,6	10,8	5,6	2,36

**B. MESURES A TENSION CONSTANTE.** — Dans ce cas une tension continue stable de 0,200 volt est appliquée à la photopile et l'on mesure le courant qui la traverse. Toutefois, cette mesure simple en apparence se complique du fait que les courants à mesurer se situent dans un intervalle dont les limites sont dans un rapport de 1 à 300 000 et qu'il est utile de conserver le même appareil de mesure pour des raisons d'étalonnage. D'autre part, afin que la résistance de cet appareil ne perturbe pas les mesures, nous avons jugé commode de réaliser la mesure du courant de court-circuit par la méthode classique : le schéma est représenté sur la figure 2.

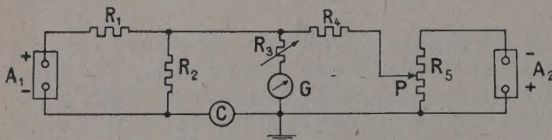


FIG. 2. — Mesure du courant de court-circuit sous tension constante.

$A_1$ , accumulateur maintenant aux bornes de  $R_2$ , résistance de 10 ohms, une différence de potentiel de 0,200 volt.

$A_2$ , accumulateur débitant dans un potentiomètre  $R_5$ , de 10 000 ohms.

La résistance entre P et la masse peut être ajustée à 0,1 ohm près.

$R_3$ , résistance variable de 100 000 ohms pour protéger le galvanomètre G.

$R_4$ , résistance de 1 mégohm, valeur critique pour G.

Le galvanomètre G, très sensible, utilisé à 4 mètres, donne une déviation du spot de 1 millimètre pour  $6 \cdot 10^{-12}$  Ampère. Sa résistance interne

de 8 000 ohms n'intervient pas, car il sert d'appareil de zéro. Il est facile de voir que toutes les sources utilisées débitent sur des résistances de charge de mille à plusieurs milliers de fois plus grandes que leur résistance interne. Le courant qui traverse la cellule C est directement proportionnel à la valeur de résistance de  $R_5$  comprise entre P et la masse. La variation obtenue est de 1 à 100 000. On complète si nécessaire en agissant sur  $A_2$ .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

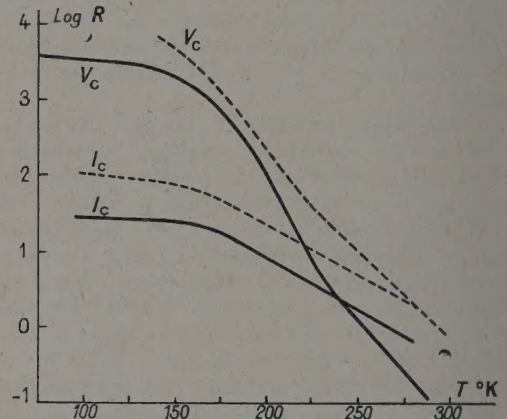


FIG. 3. — Variations des résistances directe et inverse, en fonction de  $T$ .

Pour confronter plus aisément ces résultats avec ceux du tableau I, nous les avons tous représentés par quatre courbes sur le graphique de la figure 3, où nous avons porté en abscisses les températures absolues, et en ordonnées les logarithmes des résistances directe (en trait plein) et inverse (en tirets).

**C. DÉTERMINATION DU RÉSEAU DE CARACTÉRISTIQUES  $I = f(V)$ .** — Nous avons de plus déterminé le réseau complet de caractéristiques en faisant varier la tension appliquée à la photopile de moins 5 à plus 5 volts, en se limitant à des courants inférieurs à 50 microampères pour limiter la dissipation dans la couche d'arrêt.

Les mesures ont été faites par une combinaison judicieuse des deux montages précédents. Les courbes caractéristiques obtenues sont tracées sur le graphique de la figure 4.

En abscisses sont portées les tensions et en ordonnées les intensités en coordonnées loga-

TABLEAU II

$T$ °K	75	100	125	150	175	200	225	250	275
$R$ directe M $\Omega$	3 330	2 980	2 660	2 040	680	81,5	8,15	1,52	0,26
$R$ inverse M $\Omega$			13 300	4 450	1 360	204	37,7	10,2	2,55



rithmiques. Les courbes ont donc un point à l'infini dans le troisième quadrant (ou dans le premier pour les courants inverses).

vers 100 °K. Ce maximum est responsable des anomalies que nous avons signalées sur les graphiques précédents.

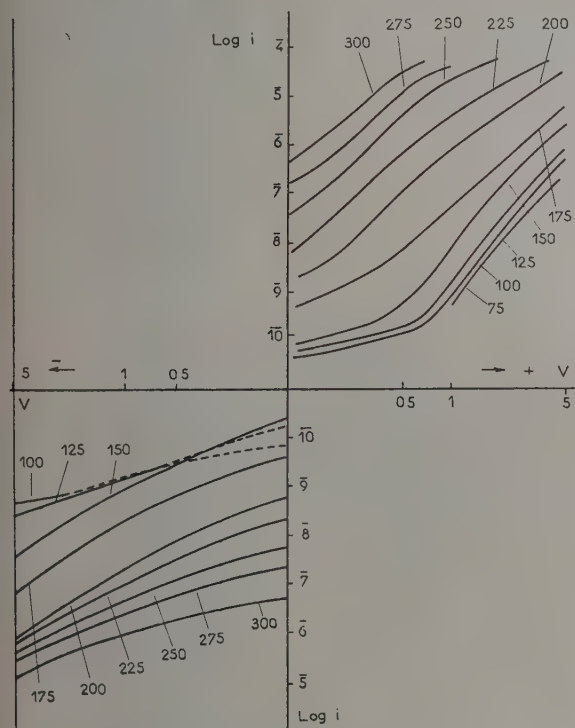


FIG. 4. — Variations des courants direct et inverse, en fonction de la tension à diverses températures.

Afin de rendre plus parlante cette représentation logarithmique, nous avons représenté les courants inverses sur une échelle logarithmique située en dessous de l'axe des  $x$ .

Signalons tout de suite l'apparition d'une légère anomalie. Pour des tensions faibles : 100 à 200 millivolts et des températures inférieures à 150 °K, les courbes se recoupent. Nous y reviendrons plus tard.

Nous avons enfin, pour des raisons théoriques, choisi un mode de représentation dans le diagramme conductance-température. La température est représentée en abscisse par son inverse  $1/T$  et la conductance par son logarithme  $\log \gamma$ .

Les figures 5 et 6 représentent respectivement les variations de conductance directe et inverse, chaque courbe étant relative à une valeur de la différence de potentiel aux bornes de la cellule.

Ces deux réseaux montrent la décroissance très rapide de la conductance lorsque la température décroît. Il faut remarquer la forme curieuse des courbes de sens inverse relatives à des tensions de quelques centaines de millivolts. Ces courbes présentent un minimum vers 150 °K et un maximum

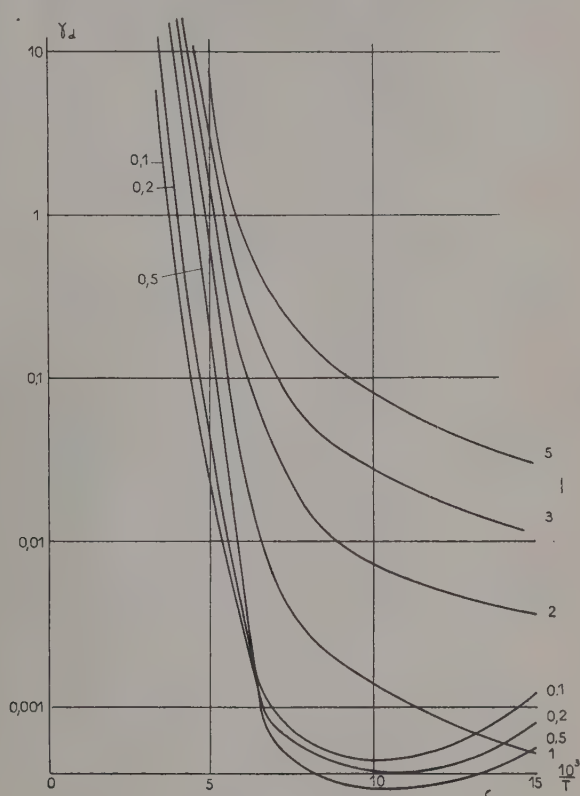


FIG. 5. — Conductance directe en  $\mu$  ohms en fonction de la température pour diverses tensions.

Le résultat remarquable est le suivant : dans un certain domaine de température compris entre 100 °K et 67 °K (et sans doute inférieur), et pour certaines tensions appliquées, de 100 à 600 millivolts environ, la conductibilité dans le sens direct (à la température ordinaire) devient plus faible que dans le sens inverse. Autrement dit dans ce domaine, il y a inversion du sens de redressement.

**D. MESURES SUR UNE CELLULE RÉACTIVÉE.** — Nous avons précisé antérieurement ce que nous entendons par cellule réactivée : il s'agit d'une cellule refroidie, puis resensibilisée à l'infra-rouge. Nous avons effectué les mêmes séries de mesures sur une cellule placée dans ces conditions. Les résultats rassemblés sur les figures 7 et 8 sont représentés comme les précédents dans le système  $\log \gamma - 1/T$ , et à la même échelle. On voit immédiatement que les variations de conductance n'ont plus la même ampleur, et si l'on retrouve entre 300 °K et 250 °K la chute rapide constatée



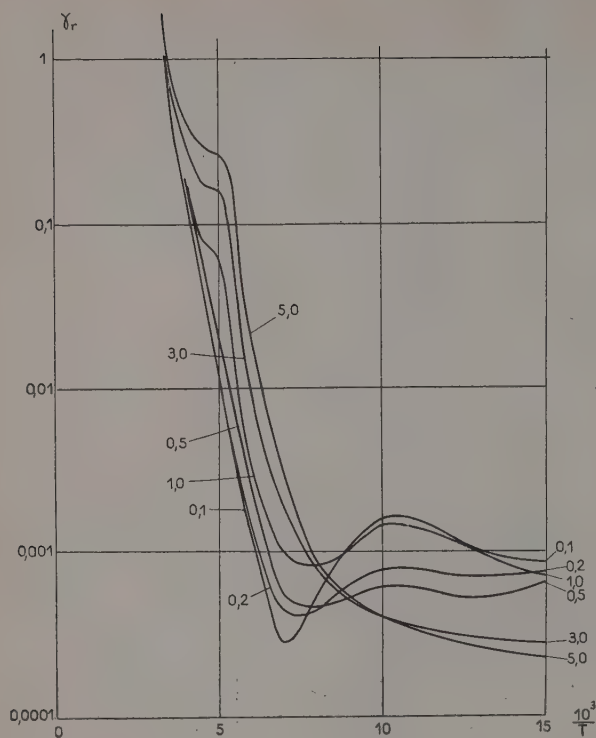


FIG. 6. — Conductance inverse en  $\mu$  ohms en fonction de la température pour diverses tensions.

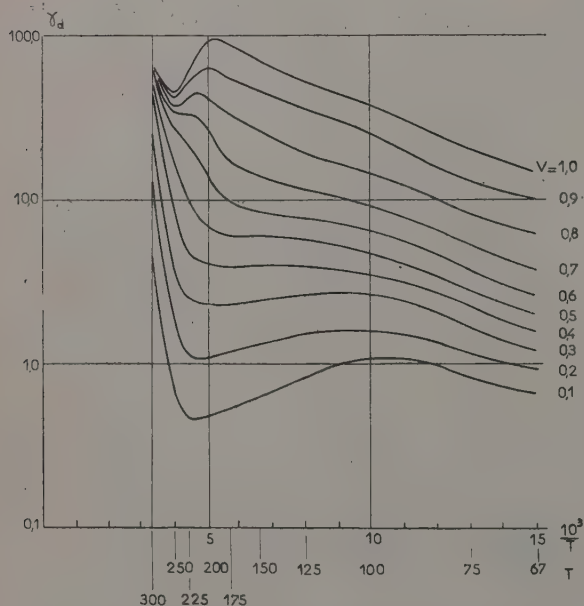


FIG. 7. — Mêmes variables que pour la figure 5, mais pour une cellule réactivée.

sur une cellule dans son état normal, les phénomènes changent totalement d'aspect pour des températures inférieures. En particulier, dans le sens inverse, le minimum se place à 225 °K-250 °K, très accusé et est suivi d'un maximum vers 100 °K. Ces aspects existent aussi dans le sens direct aux faibles tensions, mais se déforment lorsque la tension croît.

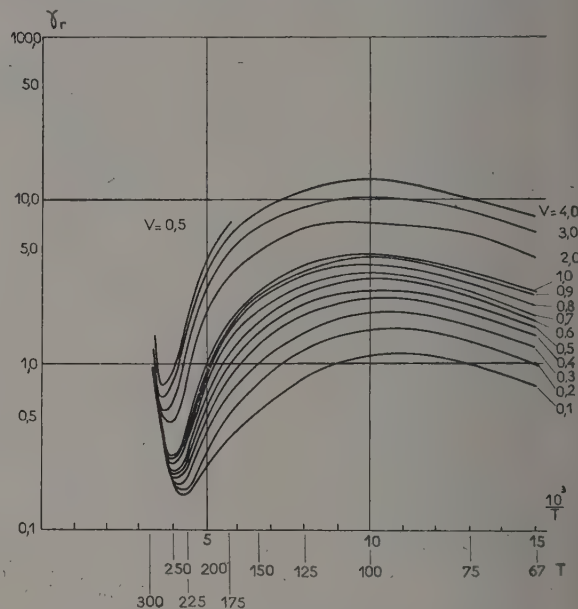


FIG. 8. — Mêmes variables que pour la figure 6, mais pour une cellule réactivée.

Dans le même domaine que précédemment, nous retrouvons ce phénomène nouveau d'inversion du sens de redressement. Donc la réactivation de la cellule qui (nous l'avons vu) multiplie sa sensibilité par un facteur de l'ordre de 100 ou plus, multiplie sa conductance par un facteur de l'ordre de 1 000. Il s'agit donc d'un très gros phénomène.

**E. MESURES DE REDRESSEMENT EN COURANT ALTERNATIF.** — Il était intéressant, pour vérifier directement ces résultats, d'effectuer des mesures de redressement en courant alternatif. Nous avons effectué ces mesures en utilisant le montage de la figure 9.

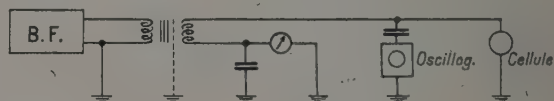


FIG. 9. — Montage pour la mesure du courant détecté.

Un générateur basse fréquence envoie une tension sinusoïdale dans la cellule par l'intermédiaire d'un



transformateur à écran. En série avec la cellule, un galvanomètre, convenablement découplé, indique la valeur moyenne du courant détecté, alors qu'un oscillographe cathodique à liaison alternative indique la tension aux bornes même de la cellule.

Les résultats obtenus aux diverses fréquences et sur une cellule réactivée ou non, étant qualitativement les mêmes, nous n'en publierons en détail qu'un cas, en indiquant comment le réseau de courbes obtenu se déforme dans les autres cas.

Ainsi les courbes de la figure 10 montrent comment varie la conductance de détection

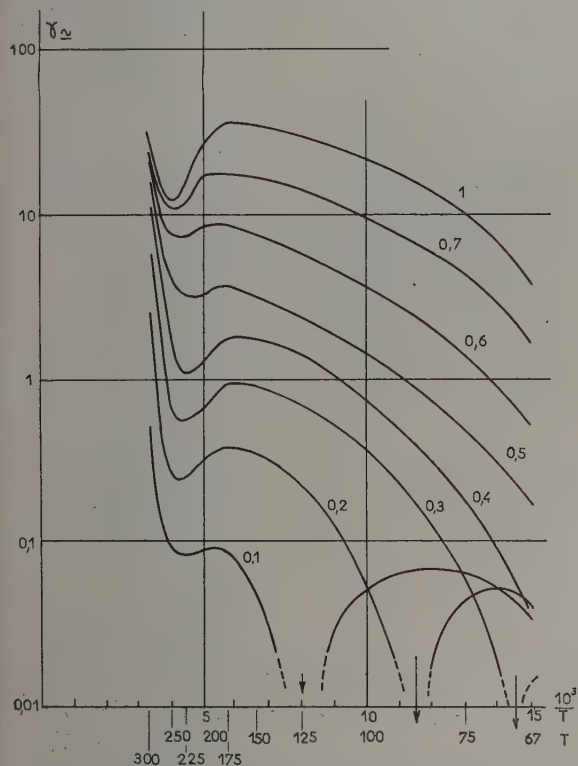


FIG. 10. — Conductance de détection en fonction de la température pour diverses tensions efficaces.

(quotient du courant continu détecté par la tension efficace appliquée), en échelle logarithmique, en fonction de  $1/T$  pour diverses tensions : il s'agit d'une cellule réactivée, étudiée à la fréquence 1 000 Hz. Le point d'inversion du redressement, caractérisé dans ce diagramme par une asymptote verticale, de même que le maximum du courant inverse, se déplacent tous deux vers les basses températures lorsque la tension appliquée croît. Nous avons relevé les variations de la tension d'inversion à 1 000 Hz, en fonction de la température. Les résultats sont représentés sur le graphique de la figure 11. La modification de la fré-

quence du signal, si elle ne modifie pas l'allure des courbes, comme nous l'avons déjà signalé, modifie quelque peu les valeurs numériques. Par exemple, la tension pour laquelle il y a maximum du courant

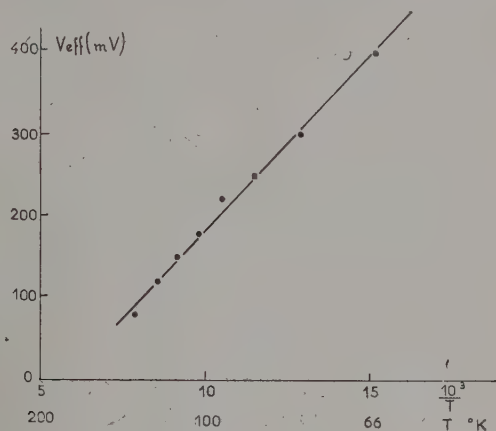


FIG. 11. — Valeur de la tension efficace à 1 000 Hz pour laquelle il y a inversion de la conduction, en fonction de la température.

inverse et la valeur de ce maximum, pour chaque température, varient avec la fréquence, ainsi que le montrent les courbes de la figure 12 où l'on a

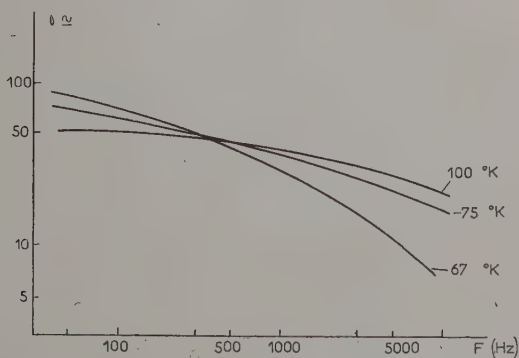


FIG. 12. — Variations de la conductance de détection inverse maxima en fonction de la fréquence.

représenté les variations de la conductance de détection, en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques. Ces variations diminuent lorsque la température croît.

**F. INTERPRÉTATION THÉORIQUE.** — La mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur crée une barrière de potentiel, de hauteur :

$$e\Phi = W_{F1} - W_{F2},$$

différence entre les niveaux de Fermi de ces deux corps.



Pour un semi-conducteur intrinsèque (ce qui est exact aux températures assez élevées) on a pour le courant de saturation  $i_0$  :

$$i_0 = AT^2 \exp(-e\Phi/kT).$$

Le courant dans le sens direct a donc pour valeur :

$$i_d = i_0 [\exp(+eV/kT) - 1] \quad (1)$$

et le courant inverse :

$$i_r = i_0 [1 - \exp(-eV/kT)] \quad (2)$$

$V$  étant la différence de potentiel appliquée.

De ces deux équations (1) et (2), on peut tirer deux nouvelles relations en éliminant soit  $\Phi$  :

$$i_d/i_r = \exp(eV/kT) \quad (3)$$

soit  $V$  :

$$1/i_0 = (1/i_r) - (1/i_d). \quad (4)$$

Cette relation (4) devient, en posant

$$i_0 = I_0 \exp(-e\Phi/kT):$$

$$(V/I_0) \exp(e\Phi/kT) = R_r - R_d$$

ou

$$(e\Phi/k)(1/T) = L(R_r - R_d) + LI_0 - LV \quad (5)$$

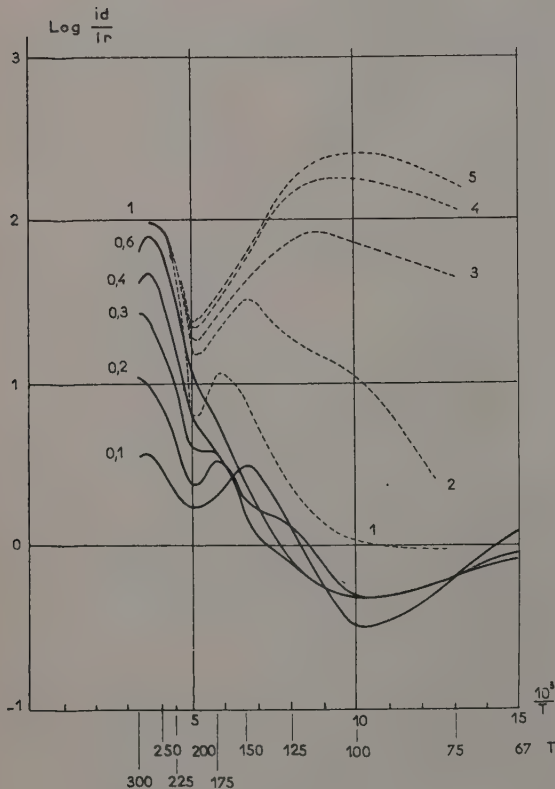


FIG. 13. — Variations de  $L \frac{i_d}{i_r}$  en fonction de la température pour diverses tensions.

alors que (3) devient :

$$(eV/k)(1/T) = L(R_r/R_d). \quad (6)$$

Ces deux relations (5) et (6) sont traduites graphiquement par des droites, si l'on représente à potentiel constant les variations soit de  $L(R_r/R_d)$ , soit de  $L(R_r - R_d)$  en fonction de  $1/T$ .

Afin de confronter le comportement réel de la couche d'arrêt étudiée, nous avons tracé les réseaux de courbes  $\log(i_d/i_r)$  en fonction de  $1/T$  avec  $V$

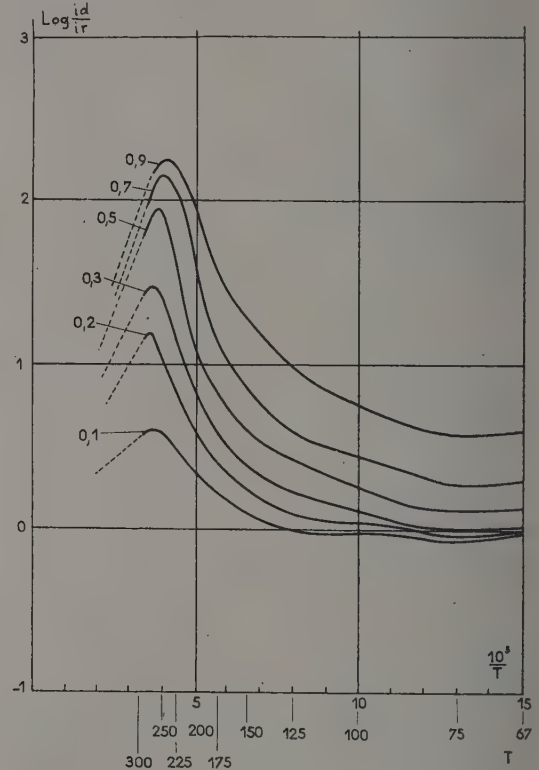


FIG. 14. — Mêmes variables que pour la figure 13, mais pour une cellule réactivée.

comme paramètre. Les figures 13 et 14 représentent ces réseaux respectivement pour une cellule non réactivée et pour une cellule réactivée.

Il est visible que ces courbes n'ont pas l'allure générale indiquée par la théorie, chacune devant être une droite issue de l'origine. On semble toutefois trouver la loi théorique pour les températures supérieures à 275 °K, la proportionnalité de la pente à  $V$  n'étant pas respectée. A 300 °K, par exemple, pour une tension donnée, le  $\log(i_d/i_r)$  est plus petit que la valeur théorique et cela d'autant plus que la tension est plus grande : 7 fois pour  $V = 1$  volt et 3 fois pour  $V = 0,1$  volt. On peut donc penser que l'accord avec la théorie sera



d'autant meilleure que la tension appliquée sera plus faible.

Nous avons effectivement repris les mesures de conductibilité entre 1 mV et 100 mV, et nous avons obtenu les résultats représentés sur la figure 15. Reprenons l'expression (3) :

$$i_d/i_r = \exp (eV/kT)$$

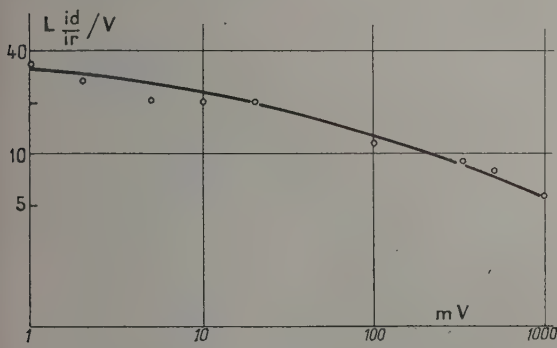


FIG. 15. — Variations de  $L \frac{i_d}{i_r} / V$  en fonction de la tension, à 300 °K.

soit  $L \frac{i_d}{i_r} = \frac{eV}{kT}$  ou encore  $L \frac{i_d}{i_r} / V = e/kT$  pour  $T = 300 \text{ °K}$ ,  $e/kT = 39$  (en inverse de volt).

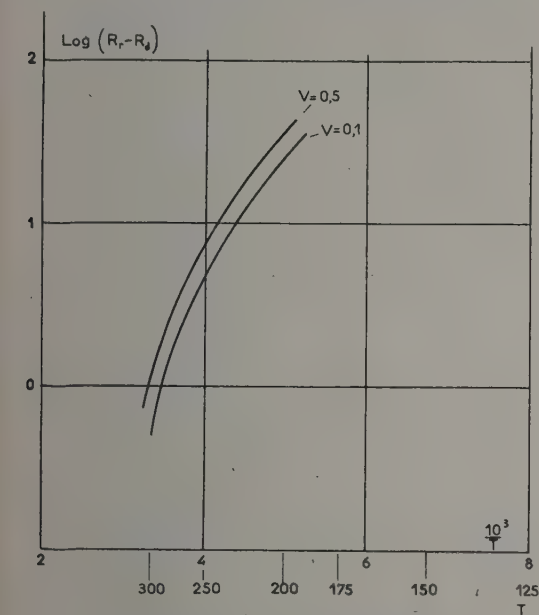


FIG. 16. — Variations de  $L(R_r - R_d)$  en fonction de la température.

Nous avons donc porté en ordonnée la quantité  $L \frac{i_d}{i_r} / V$  et en abscisse la tension  $V$  appliquée.

La courbe tracée indique bien que la valeur de  $L \frac{i_d}{i_r} / V$  croît lorsque la tension appliquée diminue

et se rapproche de la valeur théorique 39 pour une tension de 1 millivolt.

La seconde tentative de vérification a porté sur la formule 5 et la figure 16 représente les points expérimentaux : ils sont approximativement sur des courbes parallèles pour chaque valeur de  $V$ . L'aspect de ces courbes semble indiquer une faible diminution de la pente, donc de la hauteur de la barrière de potentiel lorsque  $T$  diminue.

Les courbes se déplacent peu avec la tension d'essai, mais se déplacent néanmoins dans le sens prévu par l'expression théorique (5). Effectivement pour les tensions très faibles, inférieures à 100 mV, de nos dernières séries de mesure, nous trouvons une proportionnalité parfaite entre  $R_r - R_d$  et  $V$ . Entre 1 et 100 mV, nous pouvons écrire :

$$R_r - R_d = 4,7 \cdot 10^6 V.$$

Nous pouvons en déduire la valeur du courant de saturation  $i_0$  à la température de 300 °K :

$$i_0 = 0,21 \cdot 10^{-6} \text{ Ampère}$$

dans le cas de la phot cellule étudiée, disque de 10 millimètres de diamètre.

La hauteur  $\Phi$  de la barrière de potentiel peut se déterminer d'après la pente de ces courbes. A 300 °K en particulier on trouve pour  $\Phi$  la valeur 0,50 volt, valeur un peu inférieure à la détermination photoélectrique 0,57 volt. Il semble là également que l'accord serait meilleur à des températures supérieures.

**Conclusions.** — Il ressort de cette étude expérimentale que la conductivité de la couche d'arrêt d'une cellule photovoltaïque au sélénium suit, tant dans le sens direct que dans le sens inverse, et surtout si la cellule n'est pas réactivée, des lois très complexes. Une tentative de vérification des lois classiques semble montrer que celles-ci ne sont valables dans ce cas que pour des températures voisines de la température ambiante ou même supérieures, et pour des différences de potentiel très faibles.

Manuscrit reçu le 8 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

BLET (G.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 34-35 S.

BLET (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 798-800.

BLET (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1753-1755.

SPENKE, *Elektronische Halbleiter*, Springer-Verlag, Berlin, 1955.



## SYSTÈMES NON LINÉAIRES DU DEUXIÈME ORDRE

Par L. SIDERIADES,

Centre National de la Recherche Scientifique, Marseille.

**I. Introduction.** — Considérons un système non linéaire, du 2<sup>e</sup> ordre, régi par une équation matricielle de la forme :

$$m\ddot{\Gamma} + f\dot{V} + F(Z - Z_0) = 0 \quad (1)$$

où  $m, f, F$  sont des matrices carrées dont les éléments sont des fonctions analytiques de l'affixe, indépendantes du temps, et où  $\Gamma, V, Z$  représentent respectivement l'accélération, la vitesse et le déplacement de l'affixe.

Si on rapporte ce système à deux variables principales  $x, y$ , l'équation (1) donne lieu au système suivant :

$$(I) \quad \begin{aligned} -d\ddot{x} + b\ddot{y} - D\dot{x} + B\dot{y} + \bar{X} &= 0 \\ + c\ddot{x} - a\ddot{y} + C\dot{x} - A\dot{y} + \bar{Y} &= 0 \end{aligned}$$

conformément à certaines notations utilisées dans un précédent article [1].

Posons :

$$\begin{aligned} u = \frac{dx}{dt} \quad \bar{U} &= -Du + Bv + \bar{X} \\ v = \frac{dy}{dt} \quad \bar{V} &= Cu - Av + \bar{Y}. \end{aligned}$$

Le système (I) s'écrivant alors dans un espace vitesse  $(u, v, t)$  :

$$(2) \quad \begin{aligned} -d\dot{u} + b\dot{v} + \bar{U} &= 0 \\ + c\dot{u} - a\dot{v} + \bar{V} &= 0 \end{aligned}$$

présente une analogie formelle avec les systèmes du 1<sup>er</sup> ordre déjà étudiés [1] dans l'espace des déplacements  $(x, y, t)$ , soit :

$$(3) \quad \begin{aligned} -D\dot{x} + B\dot{y} + \bar{X} &= 0. \\ + C\dot{x} - A\dot{y} + \bar{Y} &= 0. \end{aligned}$$

Remarquons que ce système se déduit de (I) en faisant  $a = b = c = d = 0$ .

Ainsi sous sa forme la plus générale, le système (I) peut s'écrire dans un hyperespace déplacement-vitesse :

$$(II) \quad \frac{dx}{u(ad - bc)} = \frac{dy}{v(ad - bc)} = \frac{du}{a\bar{U} + b\bar{V}} = \frac{dv}{c\bar{U} + d\bar{V}} = \frac{dt}{ad - bc}.$$

## II. Notion d'intégrales de vitesses associées à un point $M(x, y)$ .

a) GÉNÉRALITÉS. — L'étude des systèmes

du 1<sup>er</sup> ordre nous a conduit à la forme dynamique suivante dans l'espace déplacement :

$$(4) \quad \frac{dx}{X(x, y)} = \frac{dy}{Y(x, y)} = \frac{dt}{T(x, y)}.$$

On retrouve, d'après (II), cette même forme dynamique, à propos des systèmes du 2<sup>e</sup> ordre, dans l'espace vitesse :

$$(5) \quad \frac{du}{U(u, v)} = \frac{dv}{V(u, v)} = \frac{dt}{W(u, v)}.$$

Mais, alors que dans l'espace déplacement, un système du type (4) détermine immédiatement les courbes intégrales par une simple quadrature, il est ici nécessaire de procéder à deux quadratures, la première étant relative à l'espace vitesse, en supposant fixe le point  $M(x, y)$  auquel elle se rapporte.

On associera donc à chaque point de l'espace déplacement un système tel que (5) dans un espace où les  $U, V, W$ , sont uniquement fonctions des  $u, v$ . Cette première quadrature fournit la congruence de vitesses associées au point  $M(x, y)$ . Les courbes gauches de cette congruence sont parallèles, déduites par une translation parallèle à l'axe des temps. On les désignera par  $\Sigma$ . On aura donc schématiquement :

$$M(x, y) \rightarrow \Sigma(u, v, \lambda).$$

Par analogie avec l'étude du 1<sup>er</sup> ordre [1], on peut aussi dans l'espace vitesse considérer une forme statique, donnant la solution  $u = \frac{X}{T}, v = \frac{Y}{T}$

du système (3), et une forme dynamique. Mais, et c'est là la différence essentielle avec les systèmes du 1<sup>er</sup> ordre, la transformation  $(a, b, c, d)$  est linéaire, indépendante de  $u, v$  ; il en résulte que les isoclines des vitesses font partie du faisceau linéaire ponctuel défini par les courbes de base du système statique.

Il existe un seul point singulier dans le plan  $u, v$  ; il n'existe pas de courbe équivalente de choc.

b) RÉOLUTION ALGÈBRE. — Il est commode d'explicitier  $U, V$  sous la forme :

$$U = \alpha u + \beta v + \gamma \quad V = \alpha' u + \beta' v + \gamma'$$

avec

$$\begin{cases} \alpha = -aD + bC \\ \beta = aB - bA \\ \gamma = a\bar{X} + b\bar{Y} \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha' = -cD + dC \\ \beta' = cB - dA \\ \gamma' = c\bar{X} + d\bar{Y}. \end{cases}$$



On se ramène ainsi à la résolution classique du système :

$$\frac{du}{\alpha u + \beta v + \gamma} = \frac{dv}{\alpha' u + \beta' v + \gamma'}$$

qui devient homogène, de la forme :

$$\frac{d\xi}{\alpha\xi + \beta\eta} = \frac{d\eta}{\alpha'\xi + \beta'\eta} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} u = \frac{X}{T} + \xi \\ v = \frac{Y}{T} + \eta. \end{cases}$$

On trouve les solutions suivantes, en posant

$$p = \frac{\alpha - \beta'}{2\beta}$$

$$q^2 = \frac{|\alpha'|}{\beta} + \frac{(\alpha - \beta')^2}{4\beta^2} - |H| \quad \text{et} \quad \eta = \lambda\xi$$

Si

$$H < 0 \quad \lambda - p = q \operatorname{tg} \theta$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{1}{q} f(\theta) \cos \theta \\ \eta &= \frac{1}{\cos \theta_0} f(\theta) \sin (\theta - \theta_0) \quad \text{avec} \quad p = q \operatorname{tg} \theta_0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Si

$$H > 0 \quad \lambda + p = q[\operatorname{th} \theta \text{ ou } (\operatorname{cth} \theta)]$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{1}{q} f(-\theta) [\operatorname{ch} \theta \text{ (ou sh } \theta)] \\ \eta &= f(-\theta) \left[ \operatorname{sh} \theta - \frac{p}{q} \operatorname{ch} \theta \text{ ou } \left( \operatorname{ch} \theta - \frac{p}{q} \operatorname{sh} \theta \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (6')$$

avec  $f(\theta) = C e^{-(\alpha + \beta' \theta/2\beta q)}$ .

**Remarques.** — 1) Pour un système à centre,  $\alpha + \beta' = 0$ . Les expressions  $\xi, \eta$  se simplifient.

$$\left\{ \begin{aligned} \xi &= \frac{C}{q} \cos \theta \\ \eta &= \frac{C}{\cos \theta_0} \sin (\theta - \theta_0) \end{aligned} \right.$$

et

$$\left\{ \begin{aligned} \xi &= \frac{C}{q} \operatorname{ch} \theta \quad (\text{ou sh } \theta) \\ \eta &= C \left( \operatorname{sh} \theta - \frac{p}{q} \operatorname{ch} \theta \right) \text{ ou } \left( \operatorname{ch} \theta - \frac{p}{q} \operatorname{sh} \theta \right). \end{aligned} \right.$$

2)  $C$  est un facteur d'homothétie, déterminé par un ensemble de conditions initiales. Il est aisé de vérifier que cette propriété d'homothétie est due à l'existence d'un point singulier unique.

3)  $\theta$  est un facteur polaire. Il est lié à l'angle polaire  $\varphi$  de  $\mathbf{V}_2(\xi, \eta)$  par la relation :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{q} \operatorname{tg} \varphi + \operatorname{tg} \theta_0.$$

c) **RÉSOLUTION TOPOLOGIQUE.** — Sous la forme (6) ou (6'), les intégrales  $\Sigma$  revêtent une

forme d'apparence complexe. Il est plus aisé d'en faire une étude directe au moyen des isoclines dont le faisceau est déterminé par :

$$\alpha'\xi + \beta'\eta - \lambda(\alpha\xi + \beta\eta) = 0.$$

Les équations aux valeurs propres et aux directions propres sont respectivement :

$$\begin{cases} \mu^2 - (\alpha + \beta')\mu + \alpha\beta' - \alpha'\beta = 0 \\ \beta\lambda^2 - (\beta' - \alpha)\lambda - \alpha' = 0. \end{cases}$$

En observant qu'on se trouve dans le cas d'un point singulier unique, on retrouve des résultats connus [1]. On désignera, d'après la nature du point singulier, les intégrales  $\Sigma$  d'après le tableau suivant :

POINT SINGULIER	NATURE DES $\Sigma$
Foyer .....	Focales.
Centre-foyer .....	Elliptiques.
Centre à symétrie de révolution.	Circulaires.
Col .....	A col.
Centre-col .....	Hyperboliques.
Nœud .....	Nodales.
Nœud-foyer .....	Nodales-focales.
Nœud-col .....	Parallèles droites.
Point singulier multiple :	
$\alpha' = \beta = 0$	$\alpha = \beta'$ Droites concourantes.
	$\alpha = 2\beta'$ Paraboliques.

**III. Principe de composition des vitesses.** — A la lumière des résultats précédemment obtenus, on peut donner une forme dynamique dans l'espace déplacement du système II) :

$$\frac{dx}{(X)} = \frac{dy}{(Y)} = \frac{dt}{(T)} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} (X) = X + T\xi \\ (Y) = Y + T\eta. \end{cases}$$

Soit  $M(x, y)$  un point du plan  $(x, y)$  par lequel passe une intégrale satisfaisant au système du 1<sup>er</sup> ordre (3), et que l'on désignera par  $(R)$ . Le vecteur vitesse  $\mathbf{V}_1$  de  $M$  a pour composantes  $\left(\frac{X}{T}, \frac{Y}{T}\right)$  (cf. fig. 1).

Attachons à ce point  $M$  un plan de vitesses  $(u, v)$ . Lorsque  $M$  décrit une  $(R)$ , l'extrémité  $P$  de  $\mathbf{V}_1$

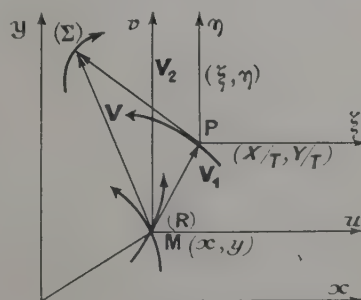


FIG. 1



décrit dans le plan  $(u, v)$  l'hodographe correspondant :

$$u = \frac{X}{T}, \quad v = \frac{Y}{T}, \quad R(x, y, \lambda) = 0.$$

L'étude du paragraphe II, b) montre l'existence en chaque point M, d'un vecteur vitesse supplémentaire  $\mathbf{V}_2(\xi, \eta)$ , tributaire des éléments du 2<sup>e</sup> ordre. Si on désigne par  $(\xi, \eta)$  le plan auxiliaire attaché au point P, une famille d'hodographes de  $\mathbf{V}_2$  dans ce plan est constituée par les intégrales  $\Sigma$  (famille à un paramètre) :

$$\xi = Cf(\theta), \quad \eta = Cg(\theta).$$

Ainsi, le vecteur vitesse absolue de M, soit :

$$\mathbf{V} \begin{cases} \frac{dx}{dt} = \frac{X}{T} + \xi \\ \frac{dy}{dt} = \frac{Y}{T} + \eta \end{cases}$$

est la somme de deux vecteurs vitesses :

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2$$

$\mathbf{V}_1$  : vitesse absolue du système du 1<sup>er</sup> ordre,

$\mathbf{V}_2$  : vitesse relative du système du 2<sup>e</sup> ordre par rapport à P.

Mais alors que  $\mathbf{V}_1 = \mathbf{V}_1(x, y)$ , on a :

$$\mathbf{V}_2 = \mathbf{V}_2(x, y, C, \theta).$$

Les intégrales du 2<sup>e</sup> ordre, en projection sur le plan des  $x, y$  forment une famille à 3 paramètres. En considérant le mouvement du système du 2<sup>e</sup> ordre comme un mouvement total (absolu),  $\mathbf{V}_1$  apparaît comme une vitesse d'entraînement pour le 2<sup>e</sup> ordre avec les intégrales  $(R)$  du 1<sup>er</sup> ordre comme support, et  $\mathbf{V}_2$  devient une vitesse relative par rapport à P (ou à M, car  $\frac{d\mathbf{V}_1}{dt} = 0$  étant donné que  $X, Y, T$  sont indépendants du temps).

On énoncera donc le théorème fondamental suivant :

**Théorème.** — Étant donné un système du 2<sup>e</sup> ordre (de la forme II), ne contenant pas explicitement le temps, le vecteur vitesse absolue résulte de la composition : d'un vecteur vitesse d'entraînement = vitesse absolue du système du 1<sup>er</sup> ordre, et d'un vecteur vitesse relative = vitesse du système du 2<sup>e</sup> ordre relativement aux coordonnées du 1<sup>er</sup> ordre supposées fixes.

**Remarques.** — 1) Cette façon de discriminer les 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> ordres est d'autant plus importante pour l'étude d'un système du type (II) que les éléments du 2<sup>e</sup> ordre correspondent physiquement, à la masse du système, et qu'un système du 1<sup>er</sup> ordre est un système dénué de masse.

2) Si  $\mathbf{V}_1$  est parfaitement déterminé, on ne

connaît que la famille d'hodographes de  $\mathbf{V}_2$  parmi lesquels il faut désigner le vecteur  $\mathbf{V}_2$  unique qui se compose avec  $\mathbf{V}_1$ , et cela d'après les règles imposées par les conditions initiales du système.

Il est évident qu'une condition initiale fixe la constante d'homothétie. La deuxième information permettant de définir  $\mathbf{V}_2$  est une relation différentielle entre  $x, y, \theta$  (ou  $\varphi$ ), soit :

$$R\left(x, y, \frac{d\varphi}{dt}\right) = 0 \text{ la relation indépendante de } \xi, \eta.$$

Pour l'obtenir, il suffit d'éliminer  $d\rho$  dans le système :

$$(\alpha\xi + \beta\eta) dt = (ad - bc) (d\rho \cos \varphi - \rho \sin \varphi d\varphi)$$

$$(\alpha'\xi + \beta'\eta) dt = (ad - bc) (d\rho \sin \varphi + \rho \cos \varphi d\varphi)$$

ce qui fournit la relation cherchée :

$$\frac{d\varphi}{dt} = (ad - bc)^{-1}$$

$$[\alpha' \cos^2 \varphi + (\beta' - \alpha) \sin \varphi \cos \varphi - \beta \sin^2 \varphi].$$

**IV. Étude des lignes singulières.** — Une ligne singulière satisfait à  $u = v = 0$ , soit

$$\begin{cases} \frac{X}{T} = -\xi \\ \frac{Y}{T} = -\eta \end{cases} \quad \mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2 = 0.$$

Elle est donc le lieu des points où le vecteur vitesse d'entraînement est opposé au vecteur vitesse relative. La détermination de ces lignes singulières, qui forment une famille à un paramètre, par élimination de  $C$  ou  $\theta$  entre :

$$\begin{aligned} \frac{X}{T}(x, y) + \xi(x, y, C, \theta) &= 0 \\ \frac{Y}{T}(x, y) + \eta(x, y, C, \theta) &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

conduit à des calculs compliqués.

Remarquons que pour une ligne singulière  $\mathbf{V}_1 = -\mathbf{V}_2$  (MP = - PM) (cf. fig. 2). Le lieu de M

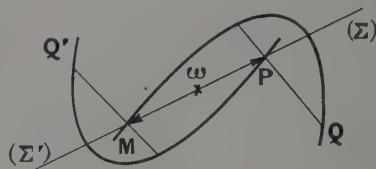


FIG. 2

par rapport à P est une courbe  $(\Sigma)$ , intégrale de vitesse déjà étudiée, de nature focale, nodale ou à col. Le lieu de P par rapport à M est cette même courbe  $\Sigma$  à une rotation de  $\pi$  près autour de  $\omega$ , milieu de MP, soit  $(\Sigma')$ . Or  $\Sigma'$  lorsque M décrit une intégrale du 1<sup>er</sup> ordre, décrit l'hodographe correspondant.







les  $(R)$  intégrales du 1<sup>er</sup> ordre. Le rôle de la masse, dans  $(u, v)$ , étant de transformer un état statique en un état dynamique, on peut dire que la correspondance au plan des déplacements, par l'intermédiaire de la congruence déterminée sur l'hypercône réalisant la liaison entre les plans  $(uv)$  et  $(xy)$  définit un état dynamique pour les intégrales générales dans ce plan, par rapport aux  $(R)$  qui seraient ces mêmes intégrales à l'état statique. D'où leur rôle de *support* pour la détermination des intégrales générales.

**V. Formes de choc présentées par certains systèmes.** — Une approximation du 1<sup>er</sup> ordre est parfois suffisante pour expliquer l'évolution d'un système dans ses grandes lignes. Mais pour certaines classes de systèmes, certains aspects de cette évolution, en particulier les phénomènes de choc, nécessitent l'intervention de lois nouvelles, résultant de l'action d'éléments nouveaux. Il est à noter que ces éléments sont préexistants dans le système, mais ne peuvent se manifester qu'à des époques déterminées, sous forme de distributions au sens de L. Schwartz. En langage d'électronicien, on peut dire que ces éléments nouveaux sont court-circuités par les éléments primaires (du 1<sup>er</sup> ordre) et que leur action est masquée par des phénomènes de résonance. L'intervention de ces éléments nouveaux donnant naissance à de fortes discontinuités, a pour effet de séparer le phénomène complet d'évolution du système en un phénomène lent suivi brusquement d'un phénomène rapide. Dans cette forme d'oscillations, dites « de déferlement », le cycle limite correspondant, dans un plan de phases, est formé d'une association d'arcs continus, composés d'arcs de trajectoires  $(R)$  et d'autres arcs parcourus à grande vitesse.

Si nous reprenons la forme schématique matricielle d'un système du 2<sup>e</sup> ordre (équation 1), les systèmes à déferlement que nous venons d'envisager présentent une matrice de frottement  $f$  dont les éléments ont des valeurs numériques très grandes. Il en résulte que la variation de vitesse angulaire de  $\mathbf{V}_2$ , soit  $\frac{d\varphi}{dt}$  est également très grande, de l'ordre de 100 à 1 000 fois la fréquence du phénomène. On conçoit donc que l'affixe, venant d'une région des  $\Sigma$  focales ou nodales, et arrivant sur la courbe de choc, sera projeté à très grande vitesse dans la région des  $\Sigma$  à col. Cette vitesse qui est  $\mathbf{V}$  équivalent à  $\mathbf{V}_2$  (car  $\mathbf{V}_1$  est alors négligeable) ne peut être infinie : le fait même de donner une suite dans l'évolution de l'affixe arrivant sur la courbe de choc, nous oblige à faire intervenir une masse, donc une inertie ;  $\frac{d\varphi}{dt}$  est très grand, mais jamais infini. La vitesse initiale de départ, sur la courbe de choc, résulte de considérations

énergétiques (par exemple, transformation d'énergie statique en énergie cinétique pour un multi-vibrateur).

L'évolution ultérieure de l'affixe a lieu dans une zone où l'influence de  $\mathbf{V}_1$  devient de plus en plus grande, et on arrive à une limitation d'amplitude pour  $\mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2 = 0$ . A partir de ce moment, l'affixe emprunte une  $(R)$  suivant un certain arc jusqu'au nouveau choc suivant.

Ainsi, on voit apparaître, en plus de la *courbe de choc*, une courbe  $\mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2 = 0$ , qui est une ligne singulière déjà étudiée et qui joue le rôle de *courbe de limitation d'amplitude*. Nous avons vu qu'il existe une famille à un paramètre de ces courbes ; chaque paramètre dépend ici de la valeur de l'énergie transformée au moment du choc. Comme cette énergie varie peu autour d'une valeur moyenne, on supposera que cette famille se réduit à une courbe unique qu'on désignera par  $\bar{T}$ .

Si on effectue alors un passage à la limite, purement théorique, on peut supposer que les intégrales générales du système sont formées d'arcs  $(R)$  auxquels succèdent des arcs  $(S)$  parcourus à vitesse infinie, et limités aux deux courbes  $T$  et  $\bar{T}$  (cf. fig. 4). On retrouve ainsi la théorie de Th. Vogel correspondant aux oscillations de déferlement [2].

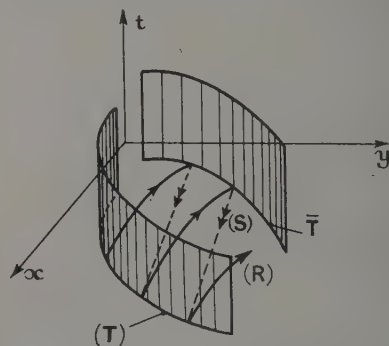


FIG. 4

On peut donner une forme mathématique nouvelle d'un système présentant un caractère de déferlement en utilisant la notion du produit de composition au sens de L. Schwartz. On définit une masse + 1 tout le long de la courbe  $T(x, y) \times \bar{T}(x, y) = 0$  par une mesure  $\delta(T, \bar{T})$ , ce qui constitue une généralisation dans l'espace à trois dimensions de la mesure de Dirac.  $\delta$  est définie par :

$$\iint_{-\infty}^{+\infty} \delta(T, \bar{T}) dx dy = +1.$$

Si  $\Phi(t)$  est une mesure sur l'axe des temps correspondant aux époques où l'affixe du système atteint la courbe  $T, \bar{T}$ , on peut définir une distribution par la généralisation du produit de composition :



$$\begin{aligned}
 (\delta^* \Phi)_\varphi &= \iiint \varphi(x, y) \delta(T, \bar{T}), \Phi(t) dx dy dt \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x, y) \Phi(t) dt = \Phi(\varphi).
 \end{aligned}$$

Le système envisagé avec choc peut alors s'écrire sous une forme unifiée :

$$\frac{dx}{X + \delta^*(T\xi - X)} = \frac{dy}{Y + \delta^*(T\eta - Y)} = \frac{dt}{T}.$$

**VI. Applications à l'électronique.** — *Remarque préliminaire concernant les zones.* — Un système, répondant à l'équation 1, ne conserve son entière signification que dans une région déterminée du plan que nous appellerons *zone active*. L'application de la théorie mathématique qui précède, à des systèmes réels de nature physique, et plus particulièrement choisis dans le domaine électronique, montre en effet qu'il est indispensable de tenir compte de l'existence d'une *zone de fonctionnement* groupant en général, outre la *zone active*, des *zones d'excitation* à dégénérescence partielle ou totale des paramètres composant les matrices  $m$ ,  $f$ , ou  $F$ . Dans le cas de systèmes couplés à plusieurs lampes, par exemple, on pourra dire que si l'affixe représentatif du système se trouve dans une zone active, toutes les lampes fonctionnent en même temps ; si cet affixe se trouve dans une zone d'excitation, l'une au moins des lampes sera bloquée. On peut même considérer plusieurs degrés de dégénérescence avec diverses zones d'excitations partielles.

D'autre part, la limitation d'énergie fournie par les sources continues limite la zone de fonctionnement, supérieurement par une *zone de saturation*, inférieurement par une *zone d'évanouissement*. Autant cette dernière zone est une zone pauvre, autant la zone de saturation est riche en phénomènes complexes, par intervention de nouveaux paramètres. L'expérience montre que l'affixe tend à quitter ces régions qui constituent des états d'équilibre instable pour le système. Si, au moyen de polarisations auxiliaires, on force le système à se maintenir dans ces régions, on provoque l'usure des éléments constitutifs du système et on risque leur rupture. On peut donc, en définitive, observer, autour de la zone de fonctionnement, plusieurs gradations successives de l'évanouissement à la saturation, et supposer que ces zones extrêmes sont elles-mêmes délimitées par une zone de rupture. La figure 5 montre un exemple d'un tel régionnement, à titre purement indicatif, étant entendu que cette configuration peut appeler des modifications, adaptables à chaque cas d'espèce.

**RÉSULTATS RELATIFS A UN SYSTÈME DU TYPE MULTIVIBRATEUR.** — L'étude des systèmes couplés à mutuelles inductances [3] montre l'existence d'un

multivibrateur gyroscopique, pour deux couplages positifs, répondant au système :

$$\frac{L_k C_k}{M_i} \ddot{u}_i + \frac{L_k}{M_i r'_k} \dot{u}_i + \frac{a_k}{\rho_{ok} u_{ok}} u_k \dot{u}_k + \frac{u_i^*}{M_i} = 0. \quad (8)$$

Le multivibrateur d'Abraham-Bloch est régi par le système :

$$\gamma_i \ddot{u}_i + \frac{1}{r'_k} \dot{u}_i + \frac{a_k}{\rho_{ok} u_{ok}} u_k \dot{u}_k + \frac{u_i^*}{r'_k R_k C_k} = 0. \quad (9)$$

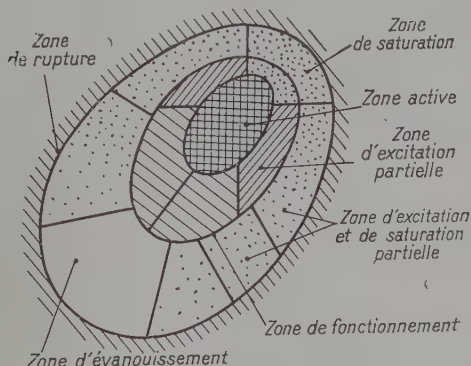


FIG. 5

Ces deux types de multivibrateurs répondent aux mêmes équations formelles : l'analogie formelle des courbes intégrales et du cycle limite en particulier est conservée, et présente la forme indiquée sur la figure 6 relative à un multivibrateur gyroscopique ; on remarquera les (R) du 1<sup>er</sup> ordre

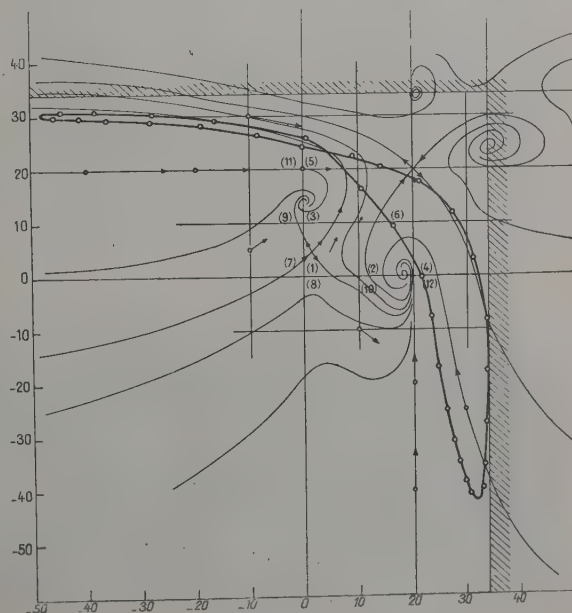


FIG. 6. — Multivibrateur gyroscopique,

(deux cols, deux foyers) à partir desquelles le principe de composition des vitesses a permis le tracé complet de l'intégrale générale, à l'aide des variations auxiliaires de  $V_2$ ,  $\frac{d\varphi}{dt}$  pour diverses régions du plan.

Néanmoins, ces deux systèmes présentent une différence profonde dans leur fonctionnement. Pour le premier, la présence des  $\Sigma$  nodales et à col (donc l'existence d'une courbe de choc) dans la zone active, contraint l'affixe à traverser cette courbe avec une certaine accélération, peu marquée, qui le rejette dans les zones d'excitation. Pour le deuxième système, la traversée de  $T$  équivaut à un véritable choc, car

$$\frac{d\varphi}{dt} = 1,2 \cdot 10^7 (y \sin^2 \varphi - x \cos^2 \varphi)$$

pour le montage étudié au lieu de :

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0,166 \cdot 10^5 (2y \sin^2 \varphi - x \cos^2 \varphi).$$

pour un montage similaire du type gyroscopique.

Ainsi, le critère de discontinuité de ce type d'oscillations dites « de déferlement », semble être la variation de vitesse angulaire de  $\mathbf{V}_2$ . L'existence de la capacité parasite  $\gamma$ , dont dépend  $V_2$  est déterminante, car elle permet le choc. Elle détermine aussi la masse du système et son évolution ultérieure après le choc. Au moment du choc, l'énergie emmagasinée sous la forme potentielle  $(1/2) C_i V^2$  pendant le blocage d'une lampe, se transforme en énergie cinétique  $(1/2) (C_k + \gamma_k) V_0^2$ . La vitesse initiale  $V_0$  (condition initiale pour  $\mathbf{V}_2$ ) détermine l'amplitude de la trajectoire suivie par l'affixe, et sa limitation, en liaison avec la vitesse d'entraînement  $\mathbf{V}_1$  (de signe contraire) dans la zone d'excitation correspondante (zone de blocage de l'autre lampe).

Il est impossible d'obtenir un fonctionnement identique de ces deux types de multivibrateurs, qui exigerait d'abord la réalisation de l'identité :

$$(L/M) C \equiv \gamma.$$

Mais on peut atténuer et supprimer même totalement le choc dans un multivibrateur d'Abraham-Bloch, en augmentant considérablement  $\gamma$  par le montage indiqué sur la figure 7. Ce dernier est

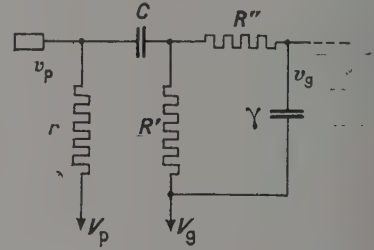


FIG. 7

régi par la même équation (9), dans laquelle  $\gamma$  doit être remplacé par  $(1 + R''/r') \gamma$ , et  $R''/r'$  peut aisément atteindre plusieurs centaines. Comme ce facteur intervient au dénominateur pour la détermination de  $d\varphi/dt$ , il corrobore donc la validité du critère de discontinuité précédemment énoncé et constitue le coefficient de réduction du choc.

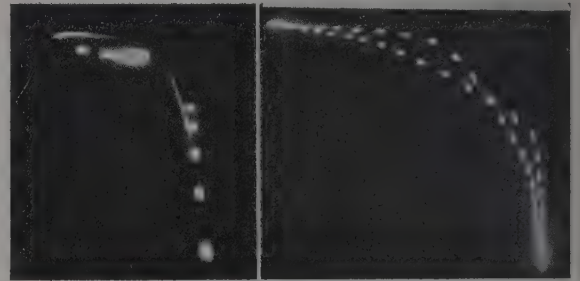


FIG. 8

La figure 8 montre deux cycles ( $u_1$ ,  $u_2$ ) correspondant aux deux types de multivibrateurs ; la stroboscopie des phénomènes met en évidence l'accélération dans la zone active, d'une part, et le choc, d'autre part.

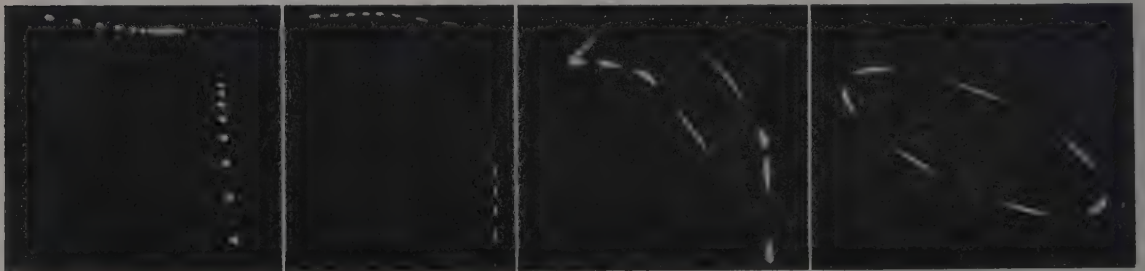


FIG. 9



La figure 9 montre l'atténuation du choc avec la croissance de  $R''/r'$   $\gamma$  et sa suppression totale pour  $(R''/r') \gamma$  très grand.

L'amplitude des oscillations décroît, mais on arrive ainsi à observer de belles oscillations sinusoïdales avec un montage du type multivibrateur, et mettre en évidence ce curieux paradoxe électronique qui avait été déjà signalé théoriquement

par B. Van der Pol dans son étude sur les oscillations de relaxation.

\* \* \*

Nous sommes heureux de remercier M. Th. Vogel, Directeur de Recherches au C. N. R. S., pour les fructueuses discussions que nous avons eues au cours de ce travail.

Manuscrit reçu le 9 février 1957.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] SIDERIADES (L.), Étude mathématique des systèmes non linéaires du premier ordre. *Journal de Physique et le Radium* (à paraître).  
[2] VOGEL (Th.), Sur certaines oscillations à déferlement.

*Ann. Télécommunic. Fr.* (juillet 1951), **6**, n° 7, pp. 182-190.

- [3] SIDERIADES (L.), Systèmes couplés non linéaires. *J. Physique Rad.*, Suppl<sup>t</sup> n° 11, 1956, **17**, 159 A-175 A.

## REVUE DES LIVRES

GORTER (C. J.), **Progrès dans la physique des basses températures.** (*Progress in low Temperature Physics.*) Un vol. collectif, en langue anglaise, 16 × 23 cm, 480 pages, relié, North-Holland, publ. Co, Amsterdam, 1957.

Ensemble d'excellentes études sur l'état superfluide de l'hélium et la superconductivité, phénomènes encore inexplicables théoriquement, mais expérimentalement bien connus.

Voici la liste des contributions : I. De Boer J. : Effets quantiques et d'échanges sur les propriétés thermodynamiques de l'hélium liquide. Étude théorique. — II. Kramers M. C. : L'hélium liquide au-dessous de 1 °K. Exposé général des propriétés connues depuis peu, et qui semblent confirmer la théorie de Landau. — III. Wintrel et Wansink : Transport de l'hélium II dans les tubes capillaires. — IV. Atkins K. R. : Les films d'hélium, propriétés, formation. — V. Matthias B. T. : Superconductivité dans le système périodique. — VI. Sondheimer : Théorie du transport des électrons dans les métaux. — VII. Johnson et Lark-Horovitz : Semiconducteurs aux basses températures. — VIII. Schenberg : L'effet de Haas-Van Alphen. — IX. Gorter C. J. : Relaxation paramagnétique. — X. Steenland et Tolhoek : Orientation des noyaux atomiques, aux basses températures. — XI. Domb et Dugdale : L'hélium solide. — XII. Spedding et alii : Quelques propriétés physiques

des terres rares. — XIII. Bijl : Représentation des chaleurs spécifiques et des dilatations thermiques de solides simples. — XIV. Van Digh et Durieux : L'échelle des températures dans la zone de l'hélium liquide.

J. WINTER.

SNEDDON (I. N.), **Éléments des équations aux dérivées partielles.** (*Elements of partial differential equations.*)

Un vol. relié 16 × 23 cm, 327 pages, en anglais, Mac Graw-Hill, New-York, 1957. Prix : \$ 7.50. £ 2.12.

Ce livre traite des équations différentielles, des équations aux dérivées partielles du premier et du deuxième ordre de l'équation de Laplace, de l'équation des ondes, et de l'équation de la diffusion (ou de la chaleur). La partie cours, principes et démonstrations, est très sommaire et ne saurait remplacer les grands ouvrages existant sur ce sujet et qui sont nombreux. Mais il y a de très nombreuses applications traitées, et d'encore plus nombreux énoncés d'exercice, avec et sans les réponses, de sorte que ce livre peut rendre de grands services, comme ouvrage d'exercices — et peut donc être utilisé à ce titre par des professeurs de mathématiques. Il peut aussi servir au physicien qui cherchera un exposé rapide de ces questions.

J. WINTER.

## THÉORIE TENSORIELLE DU POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

Par YVES LE CORRE,

Laboratoire de Physique Théorique du Collège de France, Paris.

**Introduction.** — Pendant longtemps on a pu traiter l'optique cristalline en négligeant l'anisotropie de la susceptibilité magnétique. Il n'en est plus ainsi depuis que l'on connaît des substances ferromagnétiques transparentes dans le visible et les substances ferrimagnétiques transparentes aux ondes centimétriques.

De plus, on sait (Papas [1]) que dans les gaz raréfiés et ionisés comme dans la haute atmosphère ou dans les tubes à décharges, un champ magnétique permanent produit une anisotropie de la constante diélectrique selon le schéma

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & i\varepsilon' & 0 \\ -i\varepsilon' & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}.$$

Sitenko et Kolomenskii [2] ont récemment étudié en relation avec l'effet Cerenkov, le mouvement d'une particule chargée dans un cristal présentant également cette anisotropie.

De même Polder [3] considère en résonance ferromagnétique une anisotropie de la perméabilité magnétique de la forme

$$\begin{pmatrix} \mu_1 & ik & 0 \\ -ik & \mu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{pmatrix}.$$

Cette matrice a été reprise par Hogan [4], Epstein [5], Ginzburg [6] et bien d'autres pour expliquer le pouvoir rotatoire magnétique des ferrites.

Cependant, Tellegen [7] avait posé auparavant les relations linéaires les plus générales reliant les champs et inductions électriques et magnétiques dans un milieu dénué de toute symétrie.

Un tel milieu présente à la fois un pouvoir rotatoire du type magnétique qui change de signe avec le sens de propagation et un pouvoir rotatoire naturel indépendant de ce sens.

Nous étudions ici la propagation des ondes électromagnétiques planes dans un tel milieu homogène totalement dénué de pouvoir rotatoire naturel.

Nous supposons de plus que ce milieu n'est pas absorbant dans le domaine de fréquences envisagé.

**Relation entre les grandeurs électriques et magnétiques.** — Soient  $E$  et  $H$  les champs électrique et magnétique,  $D$  et  $B$  les inductions électrique et magnétique.

Ces grandeurs sont complexes et varient sinusoidalement dans le temps à la pulsation  $\omega$ .

Nous postulons, avec Tellegen, l'existence d'une relation linéaire du type

$$\begin{aligned} E_\alpha &= \sum_{\beta} \beta_{\alpha\beta} D_\beta + \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} B_\beta \\ H_\alpha &= \sum_{\beta} \delta_{\alpha\beta} D_\beta + \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} B_\beta \end{aligned} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \quad (1)$$

Les grandeurs  $\beta_{\alpha\beta}$ ,  $\gamma_{\alpha\beta}$  et  $\chi_{\alpha\beta}$  sont des constantes éventuellement complexes. Écrivons que le milieu n'est pas absorbant : il faut annuler la partie réelle de l'énergie moyenne dissipée par unité de volume et de temps, soit :

$$\omega = \frac{i\omega}{4\pi} (E^* D + H^* B) = 0. \quad (2)$$

Le signe \* signifie « complexe conjugué ».

La relation (2) impose l'hermiticité des matrices  $\beta$  et  $\chi$  ; de plus la matrice  $\delta$  est l'adjointe de la matrice  $\gamma$ . La relation (1) s'écrit donc dans un milieu non dissipatif.

$$\begin{aligned} E_\alpha &= \sum_{\beta} \beta_{\alpha\beta} D_\beta + \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} B_\beta \\ H_\alpha &= \sum_{\beta} \gamma_{\beta\alpha}^* D_\beta + \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} B_\beta \end{aligned} \quad (3)$$

avec :

$$\beta_{\beta\alpha} = \beta_{\alpha\beta}^* \quad \text{et} \quad \chi_{\beta\alpha} = \chi_{\alpha\beta}^*.$$

Le mode d'écriture adopté est simple mais non rigoureux du point de vue tensoriel car si le champ électrique est un vecteur polaire, le champ magnétique est un vecteur axial, c'est-à-dire un tenseur antisymétrique du second ordre. Le tenseur  $\beta_{\alpha\beta}$  est du second ordre. Le tenseur  $\gamma_{\alpha\beta}$  est du troisième ordre mais antisymétrique par rapport aux indices symbolisés par  $\beta$ , il a la symétrie d'un produit mixte. C'est le tenseur  $\gamma$  qui est responsable du pouvoir rotatoire naturel. Nous n'en tiendrons plus compte dans la suite de cet exposé. Enfin le tenseur  $\chi_{\alpha\beta}$  est du quatrième ordre mais antisymétrique par rapport à ses deux couples d'indices symbolisés par  $\alpha$  et  $\beta$ . On peut donc l'écrire pour simplifier sous la forme d'un tenseur du second ordre.

**Relations entre les grandeurs électriques et magnétiques dans les milieux de diverses symétries.** — Les tenseurs  $\beta_{\alpha\beta}$  et  $\chi_{\alpha\beta}$  ont des parties réelles symétriques et des parties imaginaires antisymétriques. Ces parties imaginaires ont la symétrie



d'un produit vectoriel : ce sont elles qui sont responsables du pouvoir rotatoire du type magnétique. Ces tenseurs sont, de plus, soumis à la symétrie du milieu. Il est aisé de dresser le tableau de leurs composantes dans les divers cas de symétrie.

Un tenseur hermitien  $A + iB$  peut se présenter

sous 6 formes différentes explicitées dans le tableau I. On constate que le pouvoir rotatoire du type magnétique ne peut exister, conformément aux lois de Curie que dans les milieux présentant une symétrie inférieure ou égale à celle du champ magnétique.

En principe, les tenseurs peuvent avoir cette

TABLEAU I

TABLEAU DES COMPOSANTES DES TENSEURS HERMITIENS DU SECOND ORDRE  
COMPATIBLES AVEC LES DIVERSES CLASSES DE SYMÉTRIE  
(Un miroir est considéré comme un axe binaire inverse).

<i>Système triclinique</i> , classes (1), ( $\bar{1}$ )	$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} 0 & B_{12} & B_{13} \\ -B_{12} & 0 & B_{23} \\ -B_{13} & -B_{23} & 0 \end{vmatrix}$
<i>Système monoclinique</i> , classes (2), ( $m$ ), ( $\frac{2}{m}$ )	$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} 0 & B_{12} & 0 \\ -B_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
<i>Système orthorhombique</i> , classes (222), ( $m\ m\ 2$ ), ( $\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$ )	$\begin{vmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
Un seul axe d'ordre supérieur à 2 (suivant $Ox_3$ ) sans axe binaire perpendiculaire. Classes ( $\bar{4}$ ), (4), ( $\frac{4}{m}$ ), (3), ( $\bar{3}$ ), ( $\bar{6}$ ), (6), ( $\frac{6}{m}$ ). Groupes ( $A_\infty$ ) et ( $\frac{A_\infty}{m}, C$ ).	$\begin{vmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{11} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} 0 & B_{12} & 0 \\ -B_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
Un seul axe d'ordre supérieur à 2 (suivant $Ox_3$ ) avec un axe binaire (suivant $Ox_1$ ). Classes ( $\bar{4}\ 2\ m$ ), (422), ( $\bar{4}mm$ ), ( $\frac{4}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$ ), (32), (3m), ( $\bar{3}\ \frac{2}{m}$ ) ( $\bar{6}m2$ ), (622), (6mm), ( $\frac{6}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$ ). Groupes ( $\frac{A_\infty}{m}, \frac{\infty A'_2}{m'}, C$ ) ( $A_\infty, \infty A'_2$ ) et ( $A_\infty, \infty m$ ).	$\begin{vmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{11} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
Plusieurs axes d'ordre supérieur à 2 (un axe ternaire pris suivant 111). Classes (23), ( $\frac{2}{m}\ 3$ ), (432), ( $\bar{4}3m$ ), ( $\frac{4}{m}\ \bar{3}\ \frac{2}{m}$ ). Groupes ( $\frac{\infty A_\infty}{m}, C$ ) et ( $\infty A_\infty$ ).	$\begin{vmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{11} & 0 \\ 0 & 0 & A_{11} \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$

forme en l'absence de toute action extérieure. C'est effectivement ce qui arrive dans les monodomains ferromagnétiques qui présentent un pouvoir rotatoire magnétique spontané. Mais les tenseurs  $\beta$  et  $\chi$  peuvent dépendre de l'induction magnétique :

$$\beta_{\alpha\beta} = \beta_{\alpha\beta}^0 + M_{\alpha\beta,\gamma} B_\gamma$$

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta}^0 + N_{\alpha\beta,\gamma} B_\gamma.$$

Malgré leur écriture à trois indices, les tenseurs  $M$  et  $N$  sont du quatrième ordre, mais antisymétriques par rapport aux deux indices symbolisés par  $\gamma$  et hermitiens en  $\alpha$  et  $\beta$  ; il suffit donc de connaître 18 de leurs composantes. C'est ce qui a été fait dans le tableau II où on a séparé les parties réelles des parties imaginaires ; seuls les indices des composantes sont donnés, précédés éventuellement de leur signe. Ce tableau a été dressé à partir des diverses composantes des tenseurs du quatrième

ordre dénués de symétrie (Le Corre [8]). On constate que dans un milieu isotrope, la contribution apportée par le champ magnétique aux tenseurs  $\beta$  et  $\chi$  est imaginaire pure.

**Propagation d'une onde électromagnétique plane dans un milieu triclinique.** — Considérons une onde plane se propageant à la vitesse  $v$  dans la direction  $Ox_3$  ; les équations de Maxwell prennent la forme

$$B_1 = -\frac{1}{v} E_2 \quad D_1 = \frac{1}{v} H_2$$

$$B_2 = \frac{1}{v} E_1 \quad D_2 = -\frac{1}{v} H_1$$

$$B_3 = 0 \quad D_3 = 0.$$

Les inductions électrique et magnétique sont dans le plan d'onde.

Il s'agit des constantes analogues à  $M_{\alpha\beta,\gamma}$  définies par  $\beta_{\alpha\beta} = \beta_{\alpha\beta}^0 + M_{\alpha\beta,\gamma} B_\gamma$ .

Le tenseur  $M_{\alpha\beta,\gamma}$  est hermitien en  $\alpha\beta$ . Nous ne donnons que les 18 composantes où  $\alpha\beta$  prend les valeurs 11, 22, 33, 23, 31 et 12.

Nous séparons les parties réelles et imaginaires et n'écrivons que les indices. L'axe de plus grande symétrie est pris suivant  $Ox_3$  (sauf pour le système cubique dans les classes dénuées d'axes quaternaires où un axe ternaire est pris suivant 111). L'un des axes binaires, éventuellement perpendiculaire, est pris suivant  $Ox_1$ . Un miroir est considéré comme un axe binaire inverse.

<i>Système triclinique</i> , classes (1) et $\bar{1}$	11,1	11,2	11,3	+ i	.	.	.
	22,1	22,2	22,3		.	.	.
	33,1	33,2	33,3		.	.	.
	23,1	23,2	23,3		23,1	23,2	23,3
	31,1	31,2	31,3		31,1	31,2	31,3
	12,1	12,2	12,3		12,1	12,2	12,3
<i>Système monoclinique</i> , classes (2), $\bar{2}$ et $\left(\frac{2}{m}\right)$	.	.	11,3	+ i	.	.	.
	.	.	22,3		.	.	.
	.	.	33,3		.	.	.
	23,1	23,2	.		23,1	23,2	.
	31,1	31,2	.		31,1	31,2	.
	.	.	12,3		.	.	12,3
<i>Système orthorhombique</i> , classes (222), $(mm2)$ et $\left(\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}\right)$	.	.	.	+ i	.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	23,1	.	.		23,1	.	.
	.	31,2	.		.	31,2	.
	.	.	12,3		.	.	12,3
<i>Système quadratique I</i> , classes $\bar{4}$ , $\bar{4}_2$ et $\left(\frac{4}{m}\right)$ et groupes à un axe d'isotropie sans axe binaire perpendiculaire : groupes $(A_\infty)$ et $\left(\frac{A_\infty}{m}, C\right)$	.	.	11,3	+ i	.	.	.
	.	.	11,3		.	.	.
	.	.	33,3		.	.	.
	23,1	31,1	.		23,1	— 31,1	.
	31,1	— 23,1	.		31,1	23,1	.
	.	.	.		.	.	12,3
<i>Système quadratique II</i> , classes $\bar{4} 2 m$ , $(422)$ , $(4 m m)$ et $\left(\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}\right)$ et groupes à un axe d'isotropie avec axes binaires perpendiculaires : groupes $\left(\frac{A_\infty}{m}, \infty \frac{A'_2}{m'}, C\right)$ , $(A_\infty, \infty A'_2)$ et $(A_\infty, \infty m)$	.	.	.	+ i	.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	23,1	.	.		23,1	.	.
	.	— 23,1	.		.	23,1	.
	.	.	.		.	.	12,3
<i>Système rhomboédrique I</i> , classes (3) et $\bar{3}$	11,1	11,2	11,3	+ i	.	.	.
	— 11,1	— 11,2	11,3		.	.	.
	.	.	33,3		.	.	.
	23,1	31,1	.		23,1	— 31,1	.
	31,1	— 23,1	.		31,1	23,1	.
	11,2	— 11,1	12,3		.	.	12,3
<i>Système rhomboédrique II</i> , classes (32), $(3m)$ et $\left(\bar{3} \frac{2}{m}\right)$	11,1	.	.	+ i	.	.	.
	— 11,1	.	.		.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	23,1	.	.		23,1	.	.
	.	— 23,1	.		.	23,1	.
	.	— 11,1	12,3		.	.	12,3
<i>Système hexagonal I</i> , classes $\bar{6}$ , (6) et $\left(\frac{6}{m}\right)$	.	.	11,3	+ i	.	.	.
	.	.	11,3		.	.	.
	.	.	33,3		.	.	.
	23,1	31,1	.		23,1	— 31,1	.
	31,1	— 23,1	.		31,1	23,1	.
	.	.	12,3		.	.	12,3
<i>Système hexagonal II</i> , classes $\bar{6} 2 m$ , $(6 2 2)$ , $(6 m m)$ et $\left(\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}\right)$	.	.	.	+ i	.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	23,1	.	.		23,1	.	.
	.	— 23,1	.		.	23,1	.
	.	.	12,3		.	.	12,3
<i>Système cubique I</i> , classes (23) et $\left(\frac{2}{m} 3\right)$	.	.	.	+ i	.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	23,1	.	.		23,1	.	.
	.	23,1	.		.	23,1	.
	.	.	23,1		.	.	23,1
<i>Système cubique II</i> , classes $(432)$ , $(\bar{4} 3 m)$ et $\left(\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}\right)$ et groupes à plusieurs axes d'isotropie : groupes $\left(\infty \frac{A_\infty}{m}, C\right)$ et $(\infty A_\infty)$	.	.	.	+ i	.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	.	.	.		.	.	.
	.	.	.		23,1	.	.
	.	.	.		.	23,1	.
	.	.	.		.	.	23,1



Dans un milieu triclinique non absorbant dénué de pouvoir rotatoire naturel, il vient :

$$\begin{bmatrix} (0 & -1) \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} \\ \beta_{12}^* & \beta_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} \\ \chi_{12}^* & \chi_{22} \end{pmatrix} - v^2 \beta_1 \\ (1 & 0) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (5)$$

$$\begin{bmatrix} (0 & -1) \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} \\ \chi_{12}^* & \chi_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} \\ \beta_{12}^* & \beta_{22} \end{pmatrix} - v^2 \\ (1 & 0) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \end{pmatrix} = 0$$

$B$  et  $D$  apparaissent comme les vecteurs propres de deux matrices qui sont adjointes l'une l'autre, de sorte que les vecteurs propres  $B$  sont les complexes conjugués des vecteurs propres  $D$ .  $v^2$  est la valeur propre commune de ces deux matrices.

Explicitons l'équation en  $D$  :

$$\begin{aligned} (\chi_{22} \beta_{11} - \chi_{12}^* \beta_{12}^* - v^2) D_1 + (\chi_{22} \beta_{12} - \chi_{12}^* \beta_{22}) D_2 &= 0 \\ (\chi_{11} \beta_{12}^* - \chi_{12} \beta_{11}) D_2 + (\chi_{11} \beta_{22} - \chi_{12} \beta_{12} - v^2) D_2 &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Les carrés des deux vitesses de propagation sont racines de l'équation :

$$0 = v^4 - v^2(\chi_{22} \beta_{11} + \chi_{11} \beta_{22} - \chi_{12} \beta_{12} - \chi_{12}^* \beta_{12}^*) + (\beta_{11} \beta_{22} - \beta_{12} \beta_{12}^*)(\chi_{11} \chi_{22} - \chi_{12} \chi_{12}^*).$$

Soit  $v_1$  l'une des vitesses de propagation, le vecteur propre  $D$  associé est tel que :

$$\left( \frac{D_2}{D_1} \right) = - \frac{\chi_{22} \beta_{11} - \chi_{12}^* \beta_{12}^* - v_1^2}{\chi_{22} \beta_{12} - \chi_{12}^* \beta_{22}} \quad (7)$$

Cependant que le vecteur propre  $B$  associé à  $v_2$  est tel que

$$\begin{aligned} \left( \frac{B_2}{B_1} \right) &= \frac{\chi_{11} \beta_{22} - \chi_{12}^* \beta_{12}^* - v_2^2}{\chi_{22} \beta_{12}^* - \chi_{12} \beta_{22}} \\ &= - \frac{\chi_{22} \beta_{11} - \chi_{12} \beta_{12} - v_1^2}{\chi_{22} \beta_{12}^* - \chi_{12} \beta_{22}} \quad (8) \end{aligned}$$

ces deux dernières expressions (7) et (8) sont complexes conjuguées.

Les deux vibrations qui se propagent sans déformation sont deux vibrations elliptiques généralement quelconques. Les inductions magnétiques se propagent suivant les mêmes vibrations que les inductions électriques mais avec des vitesses inversées et des sens de parcours inversés (fig. 1).

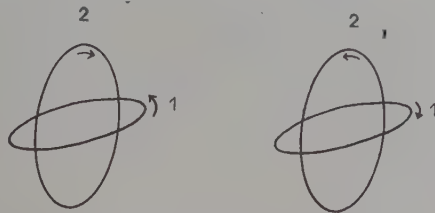


FIG. 1.  
Vibrations  $D$ . Vibrations  $B$ .  
(Comparaison des vibrations propres  $D$  et  $B$ .)

Dans le cas particulier où la perméabilité magnétique est isotrope on démontre aisément que le produit scalaire des deux vecteurs propres  $D$  est nul : on retrouve l'hypothèse d'Airy suivant laquelle se propagent, sans déformation, deux vibrations elliptiques semblables mais orthogonales et parcourues en sens inverse. (Pour ces questions d'optique cristalline voir Pockels [9] et Bouasse [10]).

**Cas particulier des milieux dénués de pouvoir rotatoire magnétique.** — Si les tenseurs  $\beta$  et  $\chi$  sont réels, l'induction se propage suivant deux vibrations rectilignes généralement non orthogonales.

Considérons un cristal orthorhombique holoèdre. Dans la direction de chaque axe binaire se propagent deux vibrations parallèles aux deux autres axes binaires (tableau III).

TABLEAU III

DANS LA DIRECTION	$Ox_1$	$Ox_2$	$Ox_3$
Vibration propre	$\sqrt{\frac{D_2}{\chi_{33} \beta_{22}}}$	$\sqrt{\frac{D_3}{\chi_{11} \beta_{33}}}$	$\sqrt{\frac{D_1}{\chi_{22} \beta_{11}}}$
Vitesse	$\sqrt{\frac{D_3}{\chi_{22} \beta_{33}}}$	$\sqrt{\frac{D_1}{\chi_{33} \beta_{11}}}$	$\sqrt{\frac{D_2}{\chi_{11} \beta_{22}}}$

On remarque que la vibration propre  $D_1$  ne se propage pas à la même vitesse suivant  $Ox_2$  et  $Ox_3$  : la notion d'ellipsoïde des indices ne tient plus dans un milieu dont on ne peut négliger l'anisotropie magnétique.

**Définition du pouvoir rotatoire.** — L'étude des vibrations  $D$  se ramène à l'étude des vecteurs propres de la matrice du second ordre à valeurs propres réelles la plus générale que nous décrivons sous la forme :

$$\begin{pmatrix} e - \frac{cb'}{a'} + ia' & b + ib' \\ c + ic' & e + \frac{bc'}{a'} - ia' \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Les valeurs propres sont les carrés des vitesses, racines de l'équation

$$v^4 - v^2 \left( 2e + \frac{bc' - cb'}{a'} \right) + \left( e - \frac{cb'}{a'} \right) \left( e + \frac{bc'}{a'} \right) + a'^2 - bc + b'c' = 0. \quad (10)$$

Les vecteurs propres sont complexes et vérifient les égalités

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{e - \frac{cb'}{a'} + ia' - v^2}{b + ib'} = \frac{c + ic'}{e + \frac{bc'}{a'} - ia' - v^2} \quad (11)$$

Nous savons que les deux vibrations propres sont des elliptiques en général quelconques. Afin de définir le pouvoir rotatoire, nous allons tenter de retrouver le schéma d'Airy. C'est dans ce but que nous imaginons une transformation linéaire qui rende les deux elliptiques semblables et orthogonales (fig. 2).

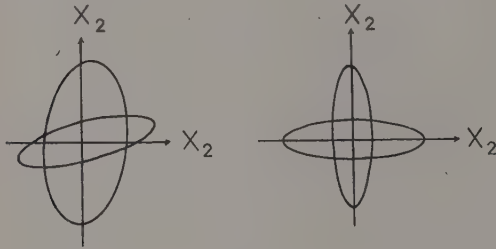


FIG. 2.

Plan réel.      Plan image.

La transformation linéaire qui permet de définir le pouvoir rotatoire transforme les deux ellipses des vibrations propres en deux autres ellipses égales et orthogonales.

Dans le plan image où sont portés deux axes perpendiculaires  $Ox_1$  et  $Ox_2$ , les coordonnées du point représentatif de  $D$  sont :

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_1 &= \alpha_{11} D_1 + \alpha_{12} D_2 \\ \mathcal{O}_2 &= \alpha_{21} D_1 + \alpha_{22} D_2. \end{aligned} \quad (12)$$

Les vibrations propres de  $\mathcal{O}$  seront des elliptiques semblables et orthogonales si l'on peut satisfaire à :

$$(\mathcal{O}_2/\mathcal{O}_1)_1 = id \quad (\mathcal{O}_2/\mathcal{O}_1)_2 = \eta i/d \quad (\eta = \pm 1) \quad (13)$$

$d$  est le rapport des axes ;

si  $\eta = +1$  les ellipses sont décrites dans le même sens ;

si  $\eta = -1$  les ellipses sont décrites en sens inverse. C'est dans ce dernier cas qu'il est possible de définir un pouvoir rotatoire donné d'après la théorie cinématique de Gouy par :

$$\rho = \omega \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \frac{d}{1 + d^2}. \quad (14)$$

Il est aisé de montrer que le système des équations (12) et (13), compte tenu de (10) et (11), n'admet des solutions en  $\alpha$  que pour certaines valeurs de  $d$  données par :

$$d^2/(d^2 + 1)^2 = \eta(a'^2 + b'c')/(v_1^2 - v_2^2)^2. \quad (15)$$

Le pouvoir rotatoire sera donc donné par :

$$|\rho| = (\omega/v_1 v_2 (v_1 + v_2)) \sqrt{-a'^2 - b'c'}. \quad (16)$$

Il n'est défini que si  $a'^2 + b'c'$  est négatif, il s'annule avec les termes imaginaires purs de la matrice (9).

Revenons aux grandeurs  $\chi$  et  $\beta$  et utilisons les symboles  $\mathcal{R}$  et  $\mathcal{J}$  pour distinguer les parties réelles et les parties imaginaires pures. Posons :

$$\begin{aligned} L &= \chi_{11} \chi_{22} - (\mathcal{R}\chi_{12})^2 \\ M &= \chi_{11} \beta_{22} + \chi_{22} \beta_{11} - 2\mathcal{R}\chi_{12} \mathcal{R}\beta_{12} \\ N &= \beta_{11} \beta_{22} - (\mathcal{R}\beta_{12})^2 \end{aligned} \quad (17)$$

il vient :

$$|\rho| = \frac{\omega}{v_1 v_2 (v_1 + v_2)} \sqrt{L(\mathcal{J}\beta_{12})^2 + M\mathcal{J}\beta_{12} \mathcal{J}\chi_{12} + N(\mathcal{J}\chi_{12})^2} \quad (18)$$

avec :

$$v_1^2 + v_2^2 = M + 2\mathcal{J}\chi_{12} \mathcal{J}\beta_{12} \quad (19)$$

$$v_1^2 v_2^2 = LN + M\mathcal{J}\beta_{12} \mathcal{J}\chi_{12} + (\mathcal{J}\beta_{12} \mathcal{J}\chi_{12})^2. \quad (20)$$

#### Discussion de l'existence du pouvoir rotatoire. —

Les seconds membres des égalités (18), (19) et (20) doivent être réels et positifs. Nous ne faisons aucune hypothèse sur le signe et les valeurs relatives des divers coefficients  $\chi_{\alpha\beta}$  et  $\beta_{\alpha\beta}$ , leur imposant simplement d'être compatibles avec la propagation d'ondes planes.

a) Si  $M^2 < 4LN$ . — Les formes quadratiques écrites en (18) et en (20) sont définies positives si  $L > 0$ . La réalité des vitesses impose simplement :

$$\mathcal{J}\chi_{12} \mathcal{J}\beta_{12} > -\frac{M}{2}.$$

b) Si  $M^2 > 4LN$ . — Discutons rapidement ce cas quoiqu'il ne présente aucun exemple connu.

Si  $L$  et par suite  $N$  sont positifs, le point de coordonnées  $\mathcal{J}\chi_{12}$ ,  $\mathcal{J}\beta_{12}$  doit se trouver à l'intérieur de la zone limitée par les hyperboles

$$\mathcal{J}\chi_{12} \mathcal{J}\beta_{12} = -\frac{M}{2}$$

et

$$\mathcal{J}\chi_{12} \mathcal{J}\beta_{12} = -\frac{M \pm \sqrt{M^2 - 4LN}}{2}.$$

On peut définir un pouvoir rotatoire si ce point est de plus situé dans un secteur limité par les deux droites

$$\frac{\mathcal{J}\beta_{12}}{\mathcal{J}\chi_{12}} = \frac{M \pm \sqrt{M^2 - 4LN}}{2L}.$$

Les divers cas théoriquement possibles sont explicités sur la figure 3.



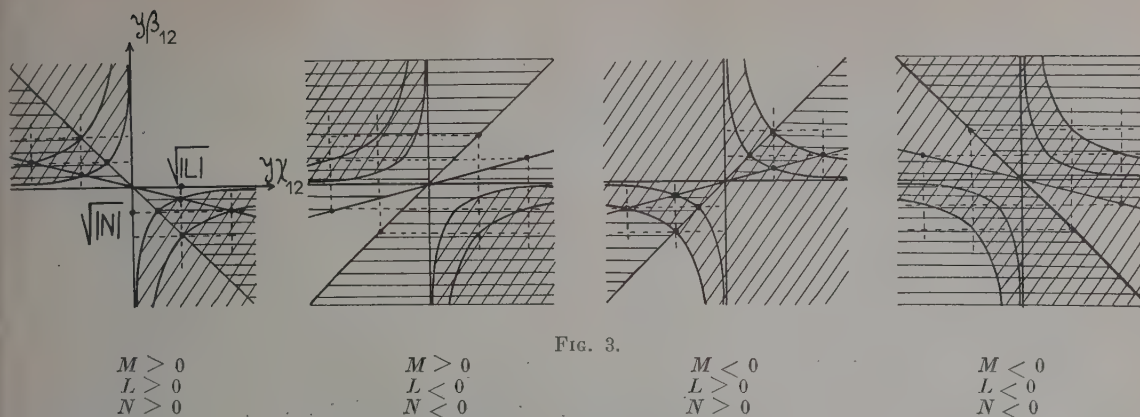


FIG. 3.

Les deux ondes planes ne peuvent se propager que si le point  $\mathcal{J}\chi_{12}$ ,  $\mathcal{J}\beta_{12}$  n'est pas dans les zones hachurées obliques. Le pouvoir rotatoire ne peut être défini que dans les régions claires.

**Variation des vitesses et du pouvoir rotatoire avec la direction.** — Considérons maintenant une onde qui se propage dans la direction  $(q_1 q_2 q_3)$ ; on est ramené au cas précédent en effectuant une rotation des axes définie, par exemple, par la matrice :

$$\begin{pmatrix} \frac{q_2}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} & \frac{q_1}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} & 0 \\ \frac{q_1 q_3}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} & \frac{q_2 q_3}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} & -\sqrt{q_1^2 + q_2^2} \\ q_1 & q_2 & q_3 \end{pmatrix} \quad (21)$$

Les équations (17), (18), (19) et (20) doivent être remplacées par :

$$I = q_1 \mathcal{J}\beta_{23} + q_2 \mathcal{J}\beta_{31} + q_3 \mathcal{J}\beta_{12} \quad (22)$$

$$J = q_1 \mathcal{J}\chi_{23} + q_2 \mathcal{J}\chi_{31} + q_3 \mathcal{J}\chi_{12}$$

$$L = q_1^2 (\chi_{22} \chi_{33} + 2\mathcal{R}\chi_{23})^2 + 2q_2 q_3 (\mathcal{R}\chi_{31} \mathcal{R}\chi_{12} - \chi_{11} \mathcal{R}\chi_{23}) + \text{permutation circulaire}$$

$$M = q_1^2 (\chi_{22} \beta_{33} + \chi_{33} \beta_{22} - 2\mathcal{R}\chi_{23} \mathcal{R}\beta_{23}) + 2q_2 q_3 (\mathcal{R}\chi_{31} \mathcal{R}\beta_{12} + \mathcal{R}\chi_{12} \mathcal{R}\beta_{31} - \chi_{11} \mathcal{R}\beta_{23} - \mathcal{R}\chi_{23} \beta_{11}) + \text{permutation circulaire}$$

$$N = q_1^2 (\beta_{22} \beta_{33} - 2\mathcal{R}\beta_{23})^2 + 2q_2 q_3 (\mathcal{R}\beta_{31} \mathcal{R}\beta_{12} - \beta_{11} \mathcal{R}\beta_{23}) + \text{permutation circulaire}$$

$$|\rho| = \frac{\omega}{v_1 v_2 (v_1 + v_2)} \sqrt{LI^2 + MIJ + NJ^2} \quad (23)$$

$$v_1^2 + v_2^2 = M + 2IJ \quad (24)$$

$$v_1^2 v_2^2 = LN + MIJ + I^2 J^2. \quad (25)$$

On constate que si  $J$  est beaucoup plus grand que  $I$  et si on néglige l'anisotropie des vitesses de propagation,  $\rho$  varie avec la direction suivant la loi admise par Pockels :

$$\rho = \rho_1 q_1 + \rho_2 q_2 + \rho_3 q_3 \quad (26)$$

$\rho_1$ ,  $\rho_2$  et  $\rho_3$  étant des constantes.

**Conclusion.** — Nous sommes partis des équations linéaires les plus générales compatibles avec le pouvoir rotatoire du type magnétique dans les milieux non dissipatifs. Ces équations linéaires font appel à des tenseurs hermitiens du second ordre dont nous avons déterminé les diverses composantes en fonction de la symétrie ponctuelle.

Nous donnons également la définition des constantes magnéto-optiques : ce sont les composantes d'un tenseur du quatrième ordre  $M_{\alpha\beta\gamma\delta}$  hermitien en  $\alpha, \beta$  et antisymétrique en  $\gamma, \delta$ . Ces composantes ont été tabulées en fonction des symétries ponctuelles. Nous décrivons incidemment la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu dénué d'activité optique mais possédant une anisotropie notable en constante diélectrique et perméabilité magnétique.

Enfin, dans le cas le plus général, nous donnons une définition du pouvoir rotatoire du type magnétique dont nous discutons les conditions d'existence et décrivons les variations avec la direction de propagation des ondes.

Manuscrit reçu le 13 mars 1957.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] PAPAS, O N R Report n° 4, California Institute of Technology, mai 1954.
- [2] SITENKO et KOLOMENSKII, J E T P 3, 410 (réf. russe 30, 511), 1956.
- [3] POLDER, *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 99-115.
- [4] HOGAN, *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 253.
- [5] EPSTEIN, *Rev. Mod. Phys.*, 1956, **28**, 3.
- [6] GINZBURG, *Doklady Acad. Nauk. U. R. S. S.*, 1954, **95**, 489, 735.
- [7] TELLEGEN, *Philips Res. Rep.*, 1948, **3**, 81.
- [8] LE CORRE, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 1957 (sous presse).
- [9] POCKELS, *Lehrbuch der Kristalloptik*, Teubner, Berlin, 1906.
- [10] BOUASSE, *Optique cristalline. Polarisation rotatoire*. Delagrave, Paris, 1925.

SPIN DE  $^{235}\text{U}$  ET RAPPORTS DES MOMENTS NUCLÉAIRES DE  $^{235}\text{U}$  ET  $^{233}\text{U}$ Par JEAN BLAISE, SIMON GERSTENKORN <sup>(1)</sup> et MICHÈLE LOUEGNIES,

Laboratoire Aimé-Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.

Depuis une quinzaine d'années, un certain nombre de spectroscopistes se sont intéressés au spin de  $^{235}\text{U}$ . En utilisant de l'uranium naturel contenant 0,71 % de  $^{235}\text{U}$ , Tolansky [1] trouva un spin supérieur à 3/2. Anderson et White [2], avec de l'uranium enrichi à 64 %, trouvèrent  $I = 5/2$  ou  $7/2$ , la valeur  $5/2$  étant la plus probable. Stukenbroeker et McNally [3] arrivèrent d'abord au même résultat, mais Vander Sluis et McNally [4], en utilisant de l'uranium enrichi à 99,95 % de  $^{235}\text{U}$ , conclurent que la valeur du spin était de  $7/2$ , la valeur  $9/2$  étant exclue. Bien qu'ils aient eu connaissance de ce dernier résultat, Kaliteevskii et Chaika [5] penchent cependant pour la valeur  $5/2$ . Enfin, tout récemment, Hutchinson, Llewellyn. Wong et Dorain [6] ont étudié l'absorption de résonance paramagnétique de monocristaux de  $\text{UCl}_3$  naturel. Ils ont observé trois composantes de structure hyperfine de chaque côté de la raie intense de  $^{238}\text{U}$  et ayant estimé que deux autres composantes étaient masquées par cette raie intense et par une structure satellite qui l'accompagnait, ils en conclurent que la valeur du spin était  $7/2$ . Ils indiquent en outre comme valeur absolue probable du moment magnétique de  $^{235}\text{U}$  :  $|\mu| = 0,38$  ou  $0,31$  magnétons nucléaires, suivant le mode de calcul. Dans ces conditions, il n'a pas semblé superflu de mesurer de nouveau le spin de  $^{235}\text{U}$ .

A cet effet, nous avons étudié la structure hyperfine de la raie  $\lambda = 5\,915\text{ Å}$  ( $5f^3 6d 7s^2 \text{ } ^5L_6 - 1697$ ) du spectre d'arc, à l'aide du spectromètre photo-électrique Fabry-Perot enregistreur. Le grand intérêt de cet appareil est qu'il permet des mesures directes et précises d'intensité ; en outre, les échelles en longueur d'onde et en intensité étant linéaires il est possible de mesurer des intensités globales de raies par planimétrie et de séparer sur l'enregistrement, par des opérations de symétrisation, des raies partiellement mélangées. L'uranium sous forme d'oxyde  $\text{UO}_3$ , était enrichi à 21 % en  $^{235}\text{U}$  <sup>(2)</sup>. La source était une cathode creuse refroidie à l'azote liquide, le néon servant à produire la décharge. La figure 1 montre un enregistrement obtenu avec une intensité de courant de 22 mA. On voit que la structure hyperfine de  $^{235}\text{U}$  est complètement séparée de  $^{238}\text{U}$  et que deux composantes  $a$  et  $b$  sont entièrement résolues, d'où la possibilité de comparer à l'intensité totale de  $^{235}\text{U}$ , soit l'intensité de la composante la plus intense, soit la somme des intensités des composantes  $a$  et  $b$ , ce qui se fait aisément en planimétrant les surfaces correspondantes.

Les valeurs théoriques de ces rapports ont été calculées, en supposant que le « flag pattern » observé provenait uniquement du terme supérieur ( $J = 7$ ) <sup>(3)</sup>, pour les valeurs du spin  $5/2$ ,  $7/2$  et  $9/2$ .

TABLEAU I  
THÉORIQUES

INTENSITÉS RELATIVES	THÉORIQUES			MESURÉES
	$I = 5/2$	$I = 7/2$	$I = 9/2$	
$a$	$\frac{2}{9} = 0,222$	$\frac{11}{60} = 0,183$	$\frac{4}{25} = 0,160$	$0,181 \pm 0,003$
$a + b$	$\frac{19}{45} = 0,422$	$\frac{7}{20} = 0,350$	$\frac{23}{75} = 0,307$	$0,348 \pm 0,005$

Les résultats montrent que la valeur  $I = 7/2$  est seule compatible avec les intensités observées, les valeurs  $5/2$  et  $9/2$  étant exclues définitivement.

La structure totale comprend donc huit composantes. On observe entre  $a$ ,  $b$  et  $c$ , des écarts notables à la règle d'intervalle, dus au moment quadrupolaire  $Q$ . À l'aide des formules bien connues de Casimir, on en déduit les valeurs du facteur d'intervalle magnétique  $A$  et du facteur de couplage quadrupolaire  $B$  du terme  $1697$ .

$$A = -3,9_3 \pm 0,1 \text{ mK} \text{ } ^{(4)}$$

$$B = -55,7 \pm 1,0 \text{ mK.}$$

Le tableau II donne les positions mesurées des composantes  $b$  et  $c$ , et calculées des composantes  $a$  à  $h$ , en prenant  $a$  comme origine.

À partir des positions calculées et des intensités théoriques, on a tracé sur la figure 1 la courbe

<sup>(1)</sup> Ingénieur au Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

<sup>(2)</sup> Cet échantillon nous a été fourni par le Commissariat à l'Énergie Atomique. Le rapport d'abondance a été mesuré sur la raie  $\lambda 4\,156\text{ Å}$  qui ne présente pratiquement pas de structure hyperfine.

<sup>(3)</sup> La configuration  $f^3 ds^2$  permet de prévoir une structure très petite pour le terme  $^5L_6$ .

<sup>(4)</sup> 1 millikayser =  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .



résultante. L'accord avec la courbe enregistrée peut être considéré comme très satisfaisant.

Le déplacement isotopique

$$(235-238) = -281,1 \text{ mK.}$$

Korostyleva, Striganov et Iashin [7] ont mesuré sur la même raie  $\lambda 5915$  la structure hyperfine de l'isotope 233 pour lequel  $I = 5/2$  [8]. De la structure observée, on déduit :

$$^{233}A = +8,51 \text{ mK et } ^{233}B = -39,0 \text{ mK.}$$

En comparant ces données avec nos résultats, on obtient pour les rapports des moments magnétiques et pour le rapport des moments quadrupolaires des isotopes impairs de l'uranium, les valeurs suivantes :

$$\frac{\mu^{235}}{\mu^{233}} = -0,65 \text{ et } \frac{Q^{235}}{Q^{233}} = +1,43.$$

TABLEAU II

$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$	$g$	$h$
0	59,1	104,3	138,1	162,6	179,9	191,6	199,3

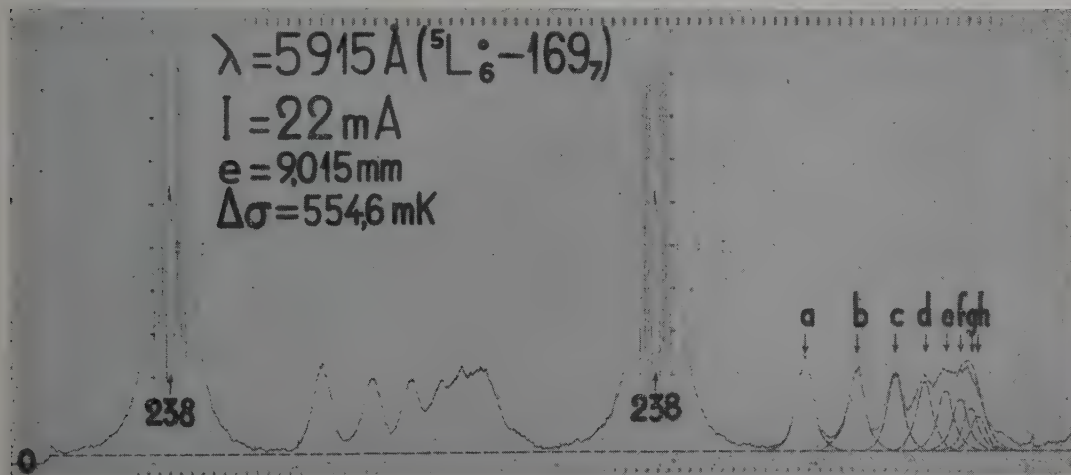


FIG. 1. — Structure hyperfine de la raie  $\lambda 5915 \text{ Å } (^5L_6 - 169_7)$  de  $\text{U I}$ .

Cathode creuse refroidie à l'azote liquide ; intensité du courant : 22 mA ; étalon Fabry-Perot à 7 couches diélectriques, d'épaisseur 9,015 mm. Résolvance effective :  $R = 790\,000$ .

Sur un des ordres d'interférence, on a dessiné, en pointillé, d'une part, les composantes  $d$  à  $h$  (leur inten-

sité étant déduite de celle de la composante  $a$  et leur position des intervalles mesurés  $ab = 59,1 \text{ mK}$  et  $bc = 45,2 \text{ mK}$ ) et d'autre part leur courbe résultante.

La durée de l'enregistrement étant d'une heure, on remarquera la stabilité de la lampe.

#### Remarque.

Au cas où le terme  $^5L_6$  aurait une structure hyperfine, donc des facteurs  $A(^5L_6)$  et  $B(^5L_6)$  non nuls, les  $A$  et  $B$  mesurés seraient liés à ceux du terme supérieur par les relations de Brix [9]

$$A = A(169_7) - \frac{6}{7} A(^5L_6^0)$$

$$B = (169_7) - B(^5L_6^0).$$

A partir d'autres transitions ayant  $^5L_6^0$  pour terme inférieur, on peut estimer que  $A(^5L_6^0)$  est inférieur à  $0,25 \text{ mK}$ . De toute façon les rapports  $\frac{\mu^{235}}{\mu^{233}}$  et  $\frac{Q^{235}}{Q^{233}}$  restent inchangés.

Ce travail a été exécuté sous la direction de M. le Pr Jacquinet à qui nous tenons à exprimer tous nos remerciements.

Manuscrit reçu le 1<sup>er</sup> mars 1957.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] TOLANSKY (S.), *British A. E. C. Report*, 1943, 375.
- [2] ANDERSON (O. E.) et WHITE (H. E.), *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 911.
- [3] STUKENBROEKER (G. L.) et McNALLY (J. R., Jr.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 336.
- [4] VAN DER SLUIS (K. L.) et McNALLY (J. R., Jr.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1955, **45**, 65.
- [5] KALITEVSKI (N. I.) et CHAIKA (M. P.), *Doklady Akad. Nauk, U. R. S. S.*, 1955, **103**, 49.
- [6] HUTCHISON (C. A.), LLEWELLYN (P. M.), WONG (E.) et DORAIN (P.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 292.
- [7] KOROSTYLEVA (L. A.), STRIGANOV (A. R.) et IASHIN (N. M.), *J. Exper. Thoret. Fyz.*, U. R. S. S., 1955, **28**, 471.
- [8] VAN DER SLUIS (K. L.) et McNALLY (J. R., Jr.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1954, **44**, 87.
- [9] BRIX (P.), *Z. Physik*, 1952, **132**, 579.

## ÉTUDE DE L'EFFET SZILARD-CHALMERS SUR LES DÉRIVÉS BROMÉS

(I)

NATURE CHIMIQUE DU BROME RADIOACTIF OBTENU  
PAR EFFET SZILARD-CHALMERS SUR LE BROMATE DE POTASSIUM

Par R. HENRY, C. AUBERTIN et E. DE LA GUÉRONNIÈRE,

Service des Radioéléments Artificiels, Commissariat à l'Énergie Atomique.

Notre étude a eu pour point de départ les expériences de Boyd, Cobble et Wexler [1] qui, après irradiation de  $\text{BrO}_3\text{K}$  dans un flux de  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/s, et dissolution en présence de quelques milligrammes de  $\text{Br}^0$  entraîneur, extraient 70 % de  $^{82}\text{Br}$  dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons répété ces expériences après irradiation de  $\text{BrO}_3\text{K}$  dans un flux de  $10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>/s sans pouvoir obtenir un rendement d'extraction qui dépasse 10 %. C'est pour expliquer cette différence qu'il nous a paru nécessaire d'approfondir le mécanisme de l'effet Szilard-Chalmers sur le bromate de potassium.

Nous avons tout d'abord, en adoptant la méthode d'extraction utilisée par Boyd et ses collaborateurs, effectué un certain nombre d'essais dans des flux de neutrons de plus en plus élevés. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

ESSAI N°	FLUX (n/cm <sup>2</sup> /s)	DURÉE D'IRRADIATION	% $^{82}\text{Br}$ EXTRAIT
1	$0,7 \cdot 10^{10}$	15 h	10
2	$1,4 \cdot 10^{10}$	15 h	21
3	$1,0 \cdot 10^{11}$	8 h	57
4	$1,4 \cdot 10^{11}$	8 h	63
5	$1,6 \cdot 10^{12}$	300 h	33

Il apparaît que le flux de neutrons influence fortement la proportion de  $^{82}\text{Br}$  extractible après une simple addition de  $\text{Br}^0$  entraîneur. L'essai n° 5 n'est pas directement comparable à ceux de Boyd à cause de la longue durée d'irradiation ; il n'a malheureusement pas été possible de choisir, dans ce flux, une durée d'irradiation plus courte. L'augmentation du flux de neutrons a pour résultat d'accroître la concentration des atomes radioactifs, et il nous a semblé que l'on pouvait rechercher si cet accroissement était à l'origine des effets observés. Nous avons divisé notre étude en deux parties : 1° Nature chimique des atomes de brome  $^{82}$  éjectés par recul, 2° Comportement des formes chimiques mises en évidence en fonction de leur concentration.

Première partie. — Nature chimique du brome de recul. — (Étude dans un flux de  $10^{10}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/sec.)

L'étude de la nature des formes chimiques existant à la fin de l'irradiation est difficile à cause de leur faible concentration et de leur forte réactivité. Les atomes de recul, trappés dans le cristal, peuvent réagir immédiatement après la mise en solution de la cible.

Dans l'étude des dérivés halogénés organiques, il est souvent admis, sans beaucoup de preuves à

TABLEAU II

ESSAI N°	FLUX DE NEUTRONS ( $\times 10^{10}$ n/cm <sup>2</sup> /s)	CONDITIONS DE DISSOLUTION	RENDEMENT D'EXTRACTION DANS $\text{CCl}_4$ (%)
1	0,7	Eau distillée	2
2	0,7	Eau + 2 mg brome	10
3	1,4	pH 3 (+ $\text{SO}_4\text{H}_2$ )	21
4	1,15	$\text{MnO}_4\text{K} + \text{SO}_4\text{H}_2$ (pH 4)	20
5	0,5	+ $10 \gamma \text{AsO}_3\text{Na}_3$ et ensuite + 2 mg $\text{Br}_2$	11
6	0,7	+ $\text{SO}_3\text{HNa}$	8
7	1,15	$\text{AsO}_3\text{Na}_3$ (10 $\gamma$ ) puis $\text{MnO}_4\text{K}$ + $\text{SO}_4\text{H}_2$ (pH 4)	68
8	1,6	$\text{AsO}_3\text{Na}_3$ puis $\text{MnO}_4\text{K}$ W + $\text{SO}_4\text{H}_2$ (pH 1,5)	70
9	1,6	Même essai pH 3,5	70
10	1,6	Même essai pH 5	55
11	1,6	Même essai pH 7	28

Durée d'irradiation : 15 h. Poids de  $\text{BrO}_3\text{K}$  irradié : 500 mg. Volume de la solution de dissolution : 25 cm<sup>3</sup> ; de la solution d'extraction : 25 cm<sup>3</sup>.



l'appui, que les formes primaires sont  $\text{Br}^-$  et  $\text{Br}_2$  et quelquefois  $\text{Br}^0$  [2]. Wexler [3] a trouvé des ions  $\text{Br}^+$  en irradiant du bromure de méthyle, et les mesures de vitesse d'halogénéation de dérivés benzéniques par du radiobrome de recul font penser à l'existence de formes  $\text{Br}^+$  et  $\text{Br}$  atomique [4]. Ces résultats concernent  $^{82}\text{Br}$  qui sera seul pris en considération.

Dans le cas des composés oxygénés des halogènes, Libby pense que le recul se fait avec éjection d'un ou plusieurs atomes d'oxygène, mais que les états finaux sont  $\text{Br}^-$  et  $\text{Br}^0$  [2].

Pour vérifier la nature du radiobrome présent après irradiation dans le bromate de potassium cristallisé, nous avons étudié son comportement vis-à-vis de solutions de dissolution à différents pH et à différents potentiels d'oxydo-réduction. Toutes les irradiations ont eu lieu pendant 15 heures dans des flux voisins de  $10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>/s ; seules les conditions de dissolution ont varié d'un essai à l'autre, l'extraction du brome à l'état élémentaire se faisant toujours par le tétrachlorure de carbone. Les résultats sont groupés dans le tableau II.

Les essais 1 à 3 qui se rapprochent des expériences de Boyd conduisent à des rendements d'extraction faibles. L'hydrolyse éventuelle du brome moléculaire, plus dilué que dans les essais de Boyd, n'est pas seule en cause puisque l'acidification du milieu à pH 3 (limite possible pour la réaction  $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$ ) n'améliore pas sensiblement l'extraction.

La dissolution oxydante de l'essai 4 ne modifie pas considérablement le rendement d'extraction et il est vraisemblable que le radiobrome n'est pas présent sous la forme  $\text{Br}^-$ . Il reste la possibilité d'existence des formes partiellement oxydées  $\text{BrO}^-$  ou  $\text{BrO}_2^-$ . Les essais 5 et 6 de dissolution réductrice ne les mettent pas en évidence, mais il faut remarquer que dans les conditions expérimentales, l'échange  $\text{Br}^0/\text{Br}^-$  peut être lent. C'est pour cette raison que dans les essais 7 à 11 la réduction par  $\text{AsO}_3\text{Na}_3$  est suivie d'une réoxydation destinée à ramener tout le brome à l'état  $\text{Br}^0$  ; dans ces conditions, la présence d'entraîneur n'est plus nécessaire et le rendement d'extraction est malgré tout excellent. Le fléchissement du rendement d'extraction que l'on observe dans les essais 10 et 11 est dû à l'hydrolyse de  $\text{Br}^0$  provoquée par l'augmentation du pH.

En définitive, il semble que dans les conditions de notre travail, on puisse attribuer aux atomes de recul existant dans le cristal de bromate de potassium à la fin de l'irradiation les formes suivantes :  $\text{Br}^-$  et  $\text{Br}^0$  pour 20 % ;  $\text{BrO}^-$  et  $\text{BrO}_2^-$  pour 50 %.

**Deuxième partie. — Comportement de l'ion  $\text{BrO}^-$  en solution très diluée.**

L'étude des conditions d'extraction dans le tétra-

chlorure de carbone de l'ion hypobromeux en solution très diluée doit nous montrer si le comportement de cet ion permet d'expliquer la variation de la quantité de  $^{82}\text{Br}$  extraite en fonction du flux de neutrons pendant l'irradiation. Engel a montré [5] que les ions  $\text{BrO}^-$  réagissaient de la manière suivante :



(en milieu suffisamment acide) [6].

En fait, il existe d'autres réactions d'oxydo-réduction entre les différents états de valence, mais celles-ci sont les principales. Nous avons préparé une solution d'hypobromite à partir du brome radioactif en précipitant par  $\text{NO}_3\text{Ag}$  l'ion bromure dans l'eau de brome. L'équilibre d'hydrolyse se déplace rapidement, et l'on obtient une solution contenant  $\text{BrOH}$ . Cette solution a été utilisée dans différents essais, au cours desquels on a mesuré le coefficient de partage

$$D = \frac{[\text{BrO}^-] \text{ en phase organique}}{[\text{BrO}^-] \text{ en phase aqueuse}}$$

et le % de  $\text{BrO}^-$  dans la phase organique à différentes concentrations.

1° Les premiers essais ont été effectués en présence d'un excès d'ions  $\text{Ag}^+$  qui bloque la formation de  $\text{Br}^-$  dans les réactions citées ci-dessus et empêche l'évolution vers la forme  $\text{Br}_2$ . On a ainsi une valeur du coefficient de partage de  $\text{BrOH}$  entre le tétrachlorure de carbone et l'eau. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU III

CONCENTRATION INITIALE DE $\text{BrOH}$ EN PHASE AQUEUSE (mg/l)	$D_{\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}}$	% $\text{BrOH}$ EXTRAIT
10	1.9	65
50	0.28	22
100	0.18	15
150	0.049	4.8
200	0.011	1.1

2° Dans une deuxième série d'essais, on a débarrassé la solution d'ions  $\text{Ag}^+$  par précipitation de  $\text{AgCl}$ . Les résultats sont les suivants :

TABLEAU IV

CONCENTRATION INITIALE DE $\text{BrOH}$ EN PHASE AQUEUSE (mg/l)	$D_{\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}}$	% $\text{BrOH}$ EXTRAIT
10	0.35	26
50	2.7	73
100	1.2	56
150	0.81	45
200	0.90	47

3° Dans une dernière série d'essais, on a débarassé la solution d'ions  $\text{Ag}^+$  et ajouté avant extraction  $\text{Br}^0$  entraîneur jusqu'à doubler la concentration. On reproduit ainsi des conditions qui se rapprochent du traitement des solutions actives. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU V

CONCENTRATION INITIALE DE $\text{BrOH}$ EN PHASE AQUEUSE (mg/l)	$D_{\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}}$	% $\text{BrOH}$ EXTRAIT
10	1	50
50	1,3	56
100	4,1	80
200	3,4	77

Cette dernière série d'essais montre que l'extraction du brome sous la forme  $\text{BrO}^-$  est facilitée par une augmentation de concentration, sans que nous ayons d'ailleurs exactement déterminé la cause de ce phénomène.

Dans nos essais à flux variable, décrits au tableau I, la concentration du brome est passée de 2 à 5 mg/l pour les essais au flux de  $10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>/s à 100-150 mg/l pour les essais au flux de  $10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/s. Les résultats des tableaux IV et V montrent qu'une telle augmentation de concentration est favorable à l'extraction du brome comme on l'a observée.

**Conclusion.** — Il a été mis en évidence :

1° qu'après une irradiation au flux de  $10^{10}$  n/cm<sup>2</sup>/s de durée 15 h,  $^{82}\text{Br}$  est présent partiellement sous les formes oxydées  $\text{BrO}^-$  et  $\text{BrO}_2^-$  ;

2° que l'augmentation de concentration de ces espèces radioactives résultant d'une irradiation à un flux plus élevé ( $10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/s) change leur comportement et augmente le rendement d'extraction dans  $\text{CCl}_4$  après addition de brome entraîneur.

Manuscrit reçu le 27 février 1957.

#### BIBLIOGRAPHIE

- |   |  |
|---|--|
| <p>[1] BOYD, COBBLE et WEXLER, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i>, 1952, <b>74</b>, 1, 237.</p> <p>[2] LIBBY, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i>, 1940, <b>62</b>, 1930. LEVEY et al., AECU 50.</p> <p>[3] WEXLER et DAVIES, <i>J. Chem. Phys.</i>, 1950, <b>18</b>, 376.</p> | <p>[4] IVANOFF et GAVORET, <i>J. Chim. Phys.</i>, 1953, <b>50</b>, 10, 524.</p> <p>[5] ENGEL, OPLATKA et PERLMUTTER, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i>, 1954, <b>76</b>, 7, 2010.</p> <p>[6] BETTS et MEKENZIE, <i>Canad. J. Chem.</i>, 1951, <b>29</b>, 655.</p> |
|---|--|



## MODÈLE DE PARTICULE INFINIE

Par M. HESSABY,

Faculté des Sciences de Tehran.

## 1. Le potentiel du champ gravitationnel. —

Nous postulons que le champ gravitationnel est un cas particulier du champ électromagnétique, celui où la densité de charge électrique est nulle en tout point de l'espace [4].

Le champ électromagnétique est donné par un tenseur antisymétrique dérivant d'un potentiel vecteur et d'un potentiel scalaire, d'après les relations :

$$F_{\mu\nu} = (\partial_\mu \Phi_\nu - \partial_\nu \Phi_\mu). \quad (1)$$

Le vecteur charge courant électrique est

$$J^\mu = \frac{1}{4\pi} F_{\nu}^{\mu\nu} \quad (2)$$

et le tenseur énergie est

$$U_\mu^\nu = \frac{1}{2\pi} \left( -F_{\mu\alpha} F_{\nu\alpha} + \frac{1}{4} g_{\mu\nu} F_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \right). \quad (3)$$

De la relation (3) on tire

$$U_{\mu,\nu}^\nu = \frac{1}{2\pi} F_{\mu\alpha} F_{\alpha\nu}^\nu = 2F_{\mu\alpha} J^\alpha. \quad (4)$$

Par contraction de (3), on obtient aussi

$$U = 0. \quad (5)$$

Puisque par hypothèse, dans le cas du champ gravitationnel, la densité de charge  $J^\mu$  est nulle, nous aurons dans ce cas

$$U_{\mu,\nu}^\nu = 0. \quad (6)$$

L'énergie du champ gravitationnel étant donnée par l'expression

$$G_\mu^\nu = (1/4\pi) \eta (-R_{\mu}^\nu + (1/2) g_{\mu}^\nu R) \quad (7)$$

où  $R_{\mu}^\nu$  est le tenseur de Riemann-Christoffel et  $\eta$  un coefficient à déterminer.

Nous devons donc identifier  $G_\mu^\nu$  avec  $U_\mu^\nu$ . Comme on a  $U = 0$ , cela entraîne

$$R = 0. \quad (8)$$

Cette relation signifie que l'espace, dans un champ de gravitation pur, est dénué de déformation totale, ou si l'on préfère l'expression usitée, dénué de courbure totale. L'identification de  $G_\mu^\nu$  à  $U_\mu^\nu$  nous laisse alors la relation

$$U_\mu^\nu = (-1/4\pi) \eta R_{\mu}^\nu. \quad (9)$$

L'équation (6),  $U_{\mu,\nu}^\nu = 0$ , entraîne donc

$$R_{\mu,\nu}^{\mu\nu} = 0 \quad (10)$$

c'est-à-dire les identités de Bianchi.

Les tableaux des composantes de  $F_{\mu\nu}$ ,  $F_{\mu\nu}^\nu$  et  $F^{\mu\nu}$  sont donnés ci-dessous, où on a désigné les diverses composantes par les lettres suivantes :

$$\begin{aligned} P_1 &= F_1^4 = -\partial\Phi^4/\partial x^1 & Q_1 &= F_1^3 = -\partial\Phi^3/\partial x^1 \\ P_2 &= F_2^4 = -\partial\Phi^4/\partial x^2 & Q_2 &= F_2^3 = -\partial\Phi^3/\partial x^2 \\ P_3 &= F_3^4 = -\partial\Phi^4/\partial x^3. \end{aligned} \quad (11)$$

Par un choix convenable des axes, seule la composante  $\Phi^3$  du potentiel vecteur a été retenue. L'élément de ligne a été écrit sous la forme suivante :

$$ds^2 = -A dx_1^2 - B dx_2^2 - C dx_3^2 + D dt^2 \quad (12)$$

0	0	$Q_1 = -\frac{\partial\Phi^3}{\partial x^1}$	$P_1 = -\frac{\partial\Phi^4}{\partial x^1}$
0	0	$Q_2 = -\frac{\partial\Phi^3}{\partial x^2}$	$P_2 = -\frac{\partial\Phi^4}{\partial x^2}$
$-Q_1$	$-Q_2$	0	$P_3 = -\frac{\partial\Phi^3}{\partial x^3}$
$-P_1$	$-P_2$	$-P_3$	0

(13)

0	0	$-CQ_1$	$DP_1$
0	0	$-CQ_2$	$DP_2$
$CQ_1$	$CQ_2$	0	$-CP_3$
$-DP_1$	$-DP_2$	$CP_3$	0

(14)

0	0	$-\frac{Q_1}{A}$	$-\frac{P_1}{A}$
0	0	$-\frac{Q_2}{B}$	$-\frac{P_2}{B}$
$\frac{Q_1}{A}$	$\frac{Q_2}{B}$	0	$-\frac{P_3}{D}$
$\frac{P_1}{A}$	$\frac{P_2}{B}$	$-\frac{P_3}{D}$	0

(15)

Pour former le tableau de  $U_\mu^\nu$  nous calculons  $F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta}$

$$F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} = 2[-(D/A) P_1^2 - (D/B) P_2^2 - (C/D) P_3^2 + (C/A) Q_1^2 + (C/B) Q_2^2] \quad (16)$$

de sorte que nous obtenons pour  $U_\mu^\nu$  le tableau suivant :

$$2\pi U_\mu^\nu = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left( \frac{D}{A} P_1^2 - \frac{D}{B} P_2^2 - \frac{C}{D} P_3^2 - \frac{C}{A} Q_1^2 + \frac{C}{B} Q_2^2 \right) & -\frac{D}{B} P_1 P_2 - \frac{C}{B} Q_1 Q_2 & P_1 P_3 & \frac{C}{D} P_3 Q_2 \\ -\frac{D}{A} P_1 P_2 - \frac{C}{A} Q_1 Q_2 & \frac{1}{2} \left( -\frac{D}{A} P_1^2 + \frac{D}{B} P_2^2 - \frac{C}{D} P_3^2 + \frac{C}{A} Q_1^2 - \frac{C}{B} Q_2^2 \right) & P_2 P_3 & -\frac{C}{D} P_3 Q_1 \\ -\frac{D}{A} P_1 P_2 - \frac{C}{A} Q_1 Q_2 & P_2 P_3 & \frac{1}{2} \left( -\frac{D}{A} P_1^2 - \frac{D}{B} P_2^2 + \frac{C}{D} P_3^2 - \frac{C}{A} Q_1^2 - \frac{C}{B} Q_2^2 \right) & \frac{C}{A} P_1 Q_2 - \frac{C}{B} P_2 Q_1 \\ -\frac{C}{A} P_3 Q_2 & \frac{C}{B} P_3 Q_1 & -\frac{D}{A} P_1 Q_2 + \frac{D}{B} P_2 Q_1 & \frac{1}{2} \left( \frac{D}{A} P_1^2 + \frac{D}{B} P_2^2 + \frac{C}{D} P_3^2 + \frac{C}{A} Q_1^2 + \frac{C}{B} Q_2^2 \right) \end{pmatrix} \quad (17)$$

Pour calculer les valeurs de  $U_\mu^\nu$  dans le cas de la gravitation, nous remarquons que dans l'état statique  $\Phi$  est indépendant du temps et par suite  $P_3 = 0$ . Si on suppose d'abord que  $\Phi^3 = 0$ , et de plus que  $\Phi^4$  ne dépende que de  $r$ , on obtient en prenant pour coordonnées  $x^1, x^2, x^3, x^4$  les coordonnées polaires  $r, \theta, \varphi$  et le temps  $t$ , la relation :

$$U_1^1 = -U_2^2 = -U_3^3 = U_4^4 = (1/4\pi) (D/A) P_1^2 \quad (18)$$

Nous cherchons à déterminer la forme du potentiel de gravitation. Nous remarquons qu'il est défini par la relation (9),  $R = 0$ , jointe aux égalités (18), qui par suite des identités (9) deviennent

$$R_1^1 = -R_2^2 = -R_3^3 = R_4^4 = -(D/4\pi) P_1^2. \quad (19)$$

Les relations définissant les  $R_\mu^\nu$  étant

$$R_{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \Gamma_{\mu\nu}^\alpha + \Gamma_{\mu\alpha}^\beta \Gamma_{\nu\beta}^\alpha - \frac{\partial^2}{\partial x^\mu \partial x^\nu} \log \sqrt{-g} - \Gamma_{\mu\nu}^\alpha \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \log \sqrt{-g} \quad (20)$$

on obtient pour les  $R_\mu^\nu$ , en mettant  $ds^2$  sous la forme

$$ds^2 = -e^\lambda dr^2 - r^2 d\theta - r^2 \sin^2 \theta d\varphi^2 + e^\nu dt^2 \quad (21)$$

et en tenant compte des valeurs de  $g^{\mu\nu}$  qui sont  $g^{11} = -e^{-\lambda}$ ,  $g^{22} = -r^{-2}$ ,  $g^{33} = -r^{-2} \sin^{-2} \theta$ ,  $g^{44} = e^{-\nu}$ , les expressions suivantes [6]

$$\begin{aligned} R_1^1 &= e^{-\lambda} [-(1/2) v'' + (1/4) \lambda' v' - (1/4) v'^2 + (\lambda'/r)] \\ R_2^2 &= -(1/r^2) \{ e^{-\lambda} [1 + (1/2) r(v' - \lambda')] - 1 \} \\ R_3^3 &= R_2^2 \\ R_4^4 &= e^{-\lambda} [-(1/2) v'' + (1/4) \lambda' v' - (1/4) v'^2 - v'/r], \end{aligned} \quad (22)$$

L'égalité  $R_1^1 = R_4^4$  donnée par (19) entraîne ici  $\lambda' = -v'$ . (23)

En portant cette valeur de  $\lambda'$  dans l'expression de  $R$  qui est

$$R = R_1^1 + R_2^2 + R_3^3 + R_4^4 \quad (24)$$

on obtient, puisque  $R$  est nul

$$R = -e^{-\lambda} \left( v'' + v'^2 + \frac{4v'}{r} + \frac{2}{r^2} \right) = 0. \quad (25)$$

Nous demandons qu'à l'infini, c'est-à-dire très loin de la particule, l'élément de ligne redevienne galiléen, ce qui exige que pour  $r \rightarrow \infty$ , on ait  $e^\lambda \rightarrow 1$  et  $e^\nu \rightarrow c^2$ , c'est-à-dire que la solution de (23) est  $\lambda = -\nu + 2 \log c$ . Par suite l'expression (25) devient en posant  $e^\nu = c^2 \gamma$  et par conséquent  $e^\lambda = 1/\gamma$

$$\gamma'' + (4\gamma'/r) + (2(\gamma - 1)/r^2) = 0. \quad (26)$$

Cette équation différentielle a pour solution

$$\gamma = 1 + (C_1/r) + (C_2/r^2) \quad (27)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes d'intégration.



Nous déterminons  $C_2$  en utilisant l'égalité des deux expressions de  $R_4^4$  données par (19) et (22), qui s'écrivent en remplaçant  $e^{-\lambda}$  par  $\gamma$  et  $\nu'$  par  $\gamma'/\gamma$

$$R_4^4 = -(1/\gamma) (D/A) P_1^2$$

$$\text{et} \quad R_4^4 = -(1/2) \gamma'' - (\gamma'/r) = -C_2/r^4 \quad (28)$$

$$\text{et comme } D = e^\nu = c^2 \gamma \text{ et } A = e^\lambda = 1/\gamma, \text{ on a}$$

$$(1/\gamma) c^2 \gamma^2 P_1^2 = C^2/r^4. \quad (29)$$

Aux grandes distances,  $P_1$  est newtonien et égal à  $-\sqrt{Km}/r^2$ , où  $K$  est la constante de la gravitation égale à  $6,67 \times 10^{-8}$ , et  $\gamma$  tend vers l'unité ; de plus (27) montre que  $C_2$  a pour dimensions le carré d'une longueur ; or  $Km/C^2$  a les dimensions d'une longueur, donc  $\eta$  doit avoir les dimensions de  $c^6/K$ , c'est-à-dire celles d'une force multipliée par le carré d'une vitesse,  $Fc^2$ . Nous obtenons donc finalement

$$C_2 = K^2 m^2 / c^4 \quad (30)$$

$$\eta = c^6 / K \quad (31)$$

$$P_1 = -\sqrt{Km}/8r^2. \quad (32)$$

Pour obtenir la valeur de  $C_1$ , nous remarquons que le potentiel  $\Phi^4$  dont dérive  $P_1$  est défini par :

$$P_1 = -d\Phi^4/dr = -\sqrt{Km}/\gamma r^2$$

$$= -\sqrt{Km}/(r^2 + C_1 r + K^2 m^2 / c^4)$$

et la solution la plus simple s'obtient pour  $C_1 = 2Km/C^2$ , donnant

$$P_1 = -\sqrt{Km}/(r + Km/c^2)^2 \quad (33)$$

$$\Phi^4 = -\sqrt{Km}/(r + Km/c^2) \quad (34)$$

$$\gamma = (1 + Km/c^2 r^2). \quad (35)$$

On remarque que lorsque  $r \rightarrow 0$  le potentiel tend vers une valeur finie. La valeur numérique de  $K/C^2$  est  $0,741 \times 10^{-28}$ .

**2. Énergie du champ gravitationnel.** — La densité d'énergie du champ gravitationnel est donnée par

$$U^{44} = G^{44} = -(1/4\pi) \eta R^{44} = -(1/4\pi) \eta g^{44} R_4^4$$

$$= (1/4\pi) (c^6/K) (1/c^2 \gamma)$$

$$= (K^2 m^2 / c^4 r^4) = (1/4\pi) Km^2 / \gamma r^4$$

$$= (1/4\pi) (Km^2 / r^2 (r + Km/c^2)^2). \quad (36)$$

En intégrant cette densité d'énergie dans l'espace entier, on obtient l'énergie totale d'une particule :

$$\bar{W} = \iiint G^{44} dv = mc^2. \quad (37)$$

La plus grande partie de l'énergie est concentrée au voisinage du centre de la particule. Pour un neutron par exemple, moins de  $10^{-10}$  de l'énergie se trouve distribuée en dehors de la sphère de rayon  $10^{-42}$  cm.

**3. Champ de torsion.** — Pour trouver la forme du potentiel vecteur  $\Phi^3$ , nous cherchons dans le

tableau (17) donnant l'énergie, les termes de  $U_4^4$  qui correspondent à la torsion ; ce sont  $(C/A) Q_1^2$  et  $(C/B) Q_2^2$ . En multipliant par  $g^{44}$  pour avoir la forme covariante, nous écrivons :

$$T^{44} = (1/4\pi) [(CQ_1^2/AD) + (CQ_2^2/BD)] \quad (38)$$

$$= (1/4\pi) [r^2 \sin^2 \gamma Q_1^2 + \sin^2 \gamma Q_2^2 / (1 + Km/c^2 r^2)].$$

Il faut que les deux termes dans le crochet aient mêmes dimensions ; on peut obtenir ce résultat en prenant pour le potentiel  $\Phi^3$  l'expression

$$\Phi^3 = \frac{\beta \cos \theta}{(r + Km/c^2)^2} \quad (39)$$

où  $\beta$  est une constante à déterminer. On a alors pour  $Q_1$  et  $Q_2$

$$Q_1 = -\partial \Phi^3 / \partial r = 2\beta \cos \theta / (r + Km/c^2)^3 \quad (40)$$

$$Q_2 = -\partial \Phi^3 / \partial \theta = \beta \sin \theta / (r + Km/c^2)^2 \quad (41)$$

et

$$T^{44} = (1/4\pi) [\beta^2 r^2 \sin^2 \theta / (r + Km/c^2)^6]$$

$$(4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta). \quad (42)$$

L'énergie comprise dans l'espace entier est

$$\iiint T^{44} dv = (16/75) \beta^2 / (Km/c^2). \quad (43)$$

On remarque que l'énergie totale due à la torsion est inversement proportionnelle à la masse de la particule, comme ce qui se passe pour le spin.

On remarque dans l'expression (42) de la densité d'énergie, que pour  $\theta = 0$ ,  $T^{44} = 0$ , c'est-à-dire que tout le long de l'axe de torsion, la densité d'énergie est nulle. Le maximum de la densité se trouve dans le plan perpendiculaire à l'axe de torsion et il y a un maximum de densité en fonction de la distance pour  $r = (1/2) (Km/c^2)$ .

On remarque d'après (43) que  $\beta$  a les dimensions d'une masse magnétique.

**4. Champ électrique.** — Comme le champ électrique dérive d'un potentiel scalaire, ce potentiel doit faire partie de  $\Phi^4$ , que nous écrirons maintenant en deux parties :

$$\Phi^4 = \Phi_g^4 + \Phi_e^4 \quad (44)$$

$\Phi_g^4$  désignant le potentiel de gravitation et  $\Phi_e^4$  le potentiel électrique. Le champ sera

$$-(d\Phi^4/dr) = -(d\Phi_g^4/dr) - (d\Phi_e^4/dr) \quad (45)$$

soit

$$P_1 = P + E \quad (46)$$

où  $P = -d\Phi_g^4/dr$  est le champ gravitationnel et  $E = -d\Phi_e^4/dr$  le champ électrique.

Supposons d'abord qu'il n'y ait pas de champ gravitationnel, c'est-à-dire que  $P = 0$ . Pour trouver la forme du champ électrique, nous avons deux conditions qui devront être satisfaites. La première est que la densité de charge électrique intégrée sur l'espace entier donne la charge de la particule ; la deuxième est que la densité d'énergie intégrée sur l'espace entier donne la masse de la particule électrique.

La densité de charge est donnée par

$$J^\mu = (1/4\pi) F^{\mu\nu} = (1/4\pi \sqrt{-g}) \partial(F^{\mu\nu} \sqrt{-g}) / \partial x^\nu \quad (47)$$

ce qui donne

$$J^4 = (1/4\pi r^2) \partial(Er^2) / \partial r. \quad (48)$$

L'intégrale étendue à l'espace entier est

$$\frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\partial}{\partial r} (Er^2) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, dr = [Er^2]_0^\infty.$$

La forme

$$E = e/(r + e^2/\alpha)^2 \quad (49)$$

où  $\alpha$  est une constante à déterminer, donne pour l'intégrale la valeur  $e$ .

La densité d'énergie est  $(1/4\pi) E^2$ , et l'intégrale étendue à l'espace entier a pour valeur  $W = \alpha/3$ . Comme ceci doit être égal à  $mc^2$ , on voit que

$$\alpha = 3mc^2. \quad (50)$$

La longueur  $e^2/3mc^2$  est égale à  $0,94 \times 10^{-13}$  cm.

Si maintenant on considère le cas d'une charge électrique superposée à une masse gravitationnelle  $M$ , l'équation (46) donne pour la densité d'énergie

$$\begin{aligned} U^{44} &= (1/4\pi) (P_1^2/A) = (1/4\pi) \gamma(P + E)^2 \\ &= (1/4\pi) \gamma(P^2 + 2PE + R^2) \quad (51) \\ &= \frac{1}{4\pi} \left( 1 + \frac{KM}{c^2 r} \right)^2 \end{aligned}$$

$$\left[ \frac{K m^2}{(r + KM/c^2)^4} + 2 \frac{\sqrt{K} m e}{(r + KM/c^2)^2 (r + e^2/\alpha)^2} + \frac{e^2}{(r + e^2/\alpha)^4} \right].$$

L'intégrale du premier terme dans le crochet donne la masse gravitationnelle  $M$ ; celle du troisième terme donne la masse de la charge électrique et est égale à

$$(\alpha/3) [1 + (KM\alpha/c^2 e^2) + K^2 M^2 \alpha^2 / c^4 e^4]; \quad (52)$$

l'intégrale du second terme du crochet donne l'énergie de liaison de la charge et de la masse gravitationnelle  $M$ ; elle est égale à

$$2\sqrt{K} M \alpha / e \quad (53)$$

et dépend par suite du signe de la charge. On remarque que la force entre deux charges ne peut dépasser  $(e/10^{-13})^2$ , même aux distances inférieures à  $10^{-13}$  cm. De même la force entre deux masses gravitationnelles a pour maximum  $K M^2 / (10^{-52})^2$  même aux distances inférieures à  $10^{-52}$  cm.

**5. Propagation des ondes.** — Dans l'équation des ondes électromagnétiques

$$g^{\alpha\beta} (\Phi_\mu)_{\alpha\beta} = J_\mu - R_\mu^\alpha \Phi_\alpha \quad (54)$$

on peut, dans des régions de l'espace éloignées des centres des particules de l'Univers, négliger la densité de charge  $J_\mu$ . Comme la région considérée est étouffée par les densités de masse réparties de toutes les particules de l'Univers, si une particule  $M$  isolée, que nous supposons pour le moment non chargée se meut dans cette région, le fluide de masse de cette particule, agissant sur le fluide de masse sous-jacent de la région, y produira comme on le démontre [5], des ondes se propageant à la vitesse propre au milieu, qui est ici  $c$ .

Si en première approximation, la région est considérée comme galiléenne,  $R_\mu^\alpha = 0$ , et l'équation des ondes devient simplement

$$\square \Phi = 0 \quad (55)$$

dont une solution est [1, 2, 3, 4]

$$\Phi = (A/r) \sin v(r + ct) \quad (56)$$

où  $v$  est le nombre d'ondes.

Bien que cette solution, remplacée dans l'équation (55) donne l'équation de Schrödinger

$$\Delta \Phi + v^2 \Phi = \Delta \Phi + 4\pi^2 m^2 v^2 \Phi / h^2 = 0 \quad (57)$$

elle n'est cependant pas suffisante pour deux raisons. D'abord, au voisinage de la particule  $M$ ,  $R_\mu^\alpha \neq 0$ , et c'est précisément là que les densités d'énergie sont les plus grandes; or l'action de l'onde sur la particule, qui est une action dirigeante, dépend des densités d'énergie de l'onde au voisinage de la particule. Pour cette raison nous devons conserver dans l'équation des ondes (54) le terme  $R_\mu^\alpha \Phi_\alpha$ . D'autre part, l'énergie de l'onde, intégrée dans l'espace entier, devra être égale à l'énergie cinétique de la particule en mouvement; mais la solution (56) ne suffit pas pour permettre de calculer cette intégrale. Pour ces raisons l'équation d'ondes à résoudre devra être, pour une particule non chargée en mouvement dans une région éloignée des autres particules de l'Univers

$$g^{\alpha\beta} (\Phi_\mu)_{\alpha\beta} = -R_\mu^\alpha \Phi_\alpha \quad (58)$$

où  $R_4^4$  est ici égale à  $-K^2 M^2 / c^4 r^4$  à très peu près, en négligeant la densité d'énergie ambiante devant celle due à la particule  $M$ .

Dans le cas où la particule en mouvement est un électron, il faudra évidemment conserver  $J_\mu$ , qui comporte des dérivées secondes de  $\Phi$ .

Manuscrit reçu le 30 novembre 1956.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] HESSABY (M.), Essai d'interprétation des ondes de de Broglie, Publ. Un. Tehran.
- [2] HESSABY (M.), A Strain Theory of Matter, Publ. Un. Tehran.
- [3] HESSABY (M.), Report on Conf. Elementary Particles, Cambridge, 1946.
- [4] HESSABY (M.), Continuous Particles, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **33**, 6, 189-194.
- [5] LAMB, Hydrodynamics, p. 401.
- [6] EDDINGTON, Mathematical Theory of Relativity, 1930, p. 82 et 185.



## IMAGES D'ÉCHANTILLONS MÉTALLIQUES CONTRAINTS OBTENUES AU MICROSCOPE A PHOTOÉMISSION.

Par R. BERNARD, C. GUILLAUD et R. GOUTTE,

Laboratoire d'Optique Électronique et de Physique du Métal, Université de Lyon.

**I. Introduction.** — L'influence des contraintes mécaniques sur l'émission électronique des métaux, provoquée soit par bombardement électronique soit, par de la lumière ultraviolette, a déjà fait l'objet de plusieurs publications de notre laboratoire [1], [2]. L'exaltation observée de l'émission (de l'ordre de 10 %) nous a incités à rechercher si le phénomène n'est pas localisé en certains points de la surface.

Dans ce but et en attendant l'achèvement du microscope électronique à balayage que construit actuellement F. Davoine et qui sera chargé de résoudre cette question dans le cas où l'émission primaire est de nature électronique, nous avons réalisé avec le microscope électronique photoémissif des images d'échantillons métalliques soumis à des efforts de traction. Cette étude a été conduite avec le microscope électronique à photoémission du Laboratoire de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Paris, grâce à l'amabilité du Pr Grivet et à l'active collaboration de R. Arnal.

**II. Dispositif expérimental.** — Dans le microscope utilisé l'objet photoémissif est éclairé par de la lumière ultraviolette sous une incidence de  $75^\circ$ . Cet objet constitue la cathode d'un objectif à immersion dont le grossissement est de 30. L'appareil a été mis au point par E. L. Huguenin [3].

Pour nos expériences de traction nous utilisons le dispositif de la figure 1. L'échantillon métallique est fixé par des mors à l'extrémité d'une cisaille, tandis que par l'intermédiaire d'une vis placée à l'autre extrémité nous pouvons réaliser une traction allant jusqu'à la rupture de l'échantillon.

**III. Résultats préliminaires.** — 1) **ÉTUDE DE L'OR BRUT.** — Les premiers essais ont porté sur des échantillons d'or non soumis à un traitement préalable. Au cours de ces premiers essais nous avons remarqué pour de tels échantillons que seules les irrégularités de surface sont visibles, même après un décapage par bombardement ionique intense ( $1 \text{ mA/cm}^2$ , pendant 15 minutes). Nous avons alors pensé qu'étant donné le faible grossissement du microscope utilisé nous ne pouvions voir les microcristaux. C'est pourquoi nous avons par la suite fait recristalliser le métal. Cette croissance des cristaux est obtenue en portant le métal dans un four à hydrogène à une température voisine de  $1\,000^\circ$  pendant une heure.

Vue de dessous après coupe selon A B

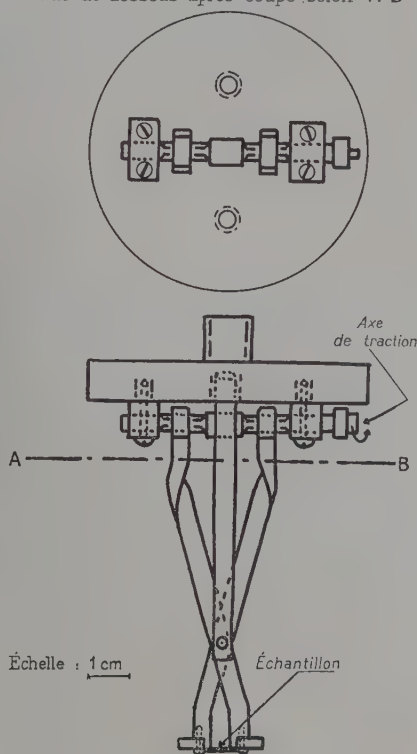


FIG. 1. — Dispositif de traction.

2) **ÉTUDE DE L'OR RECRISTALLISÉ.** — Dans ce cas nous constatons que pour des échantillons non décapés par bombardement ionique, la structure cristalline est encore à peine visible, mais elle apparaît au cours de la traction (fig. 2). Par contre, avec un échantillon soumis au bombardement ionique, les cristaux sont déjà visibles avant la traction ; celle-ci provoque une augmentation du contraste, en même temps que des sous-structures se dessinent à l'intérieur de certains cristaux [4]. Ces sous-structures (lignes de glissement) peuvent d'ailleurs être mises en évidence au moyen du microscope métallographique.

**IV. Étude de l'émission photoélectrique.** — Au cours de nos précédents travaux nous avons constaté qu'une contrainte mécanique appliquée à un

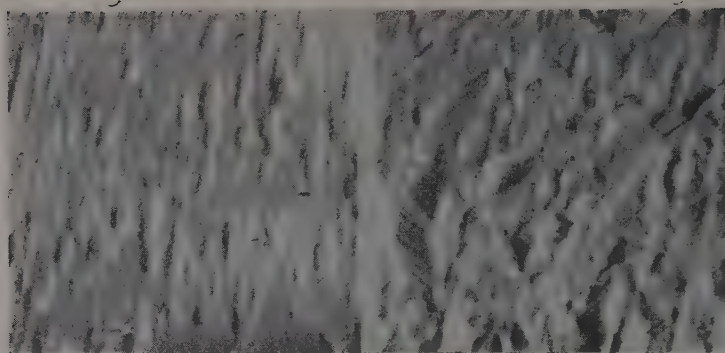


FIG. 2. — Or recuit non soumis au bombardement ionique.  
Grossissement total : 45.  
a. Avant traction      b. Après traction  
← lumière              ↑ traction

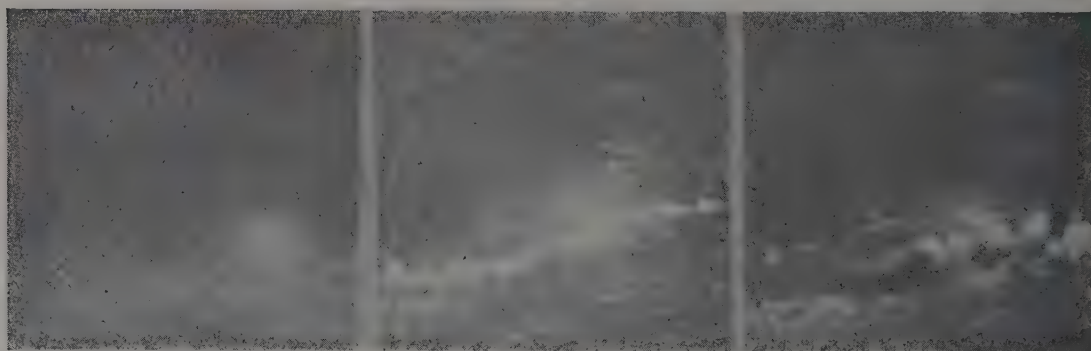


FIG. 3. — Argent non décapé par bombardement ionique.  
Grossissement total : 45.  
a. Avant traction    b. Pendant traction    c. Après rupture  
← lumière            ↑ traction

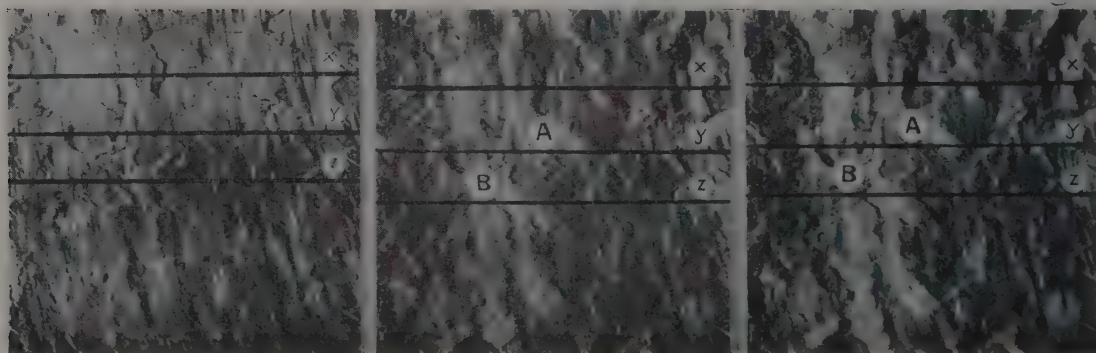


FIG. 4. — Or recuit décapé par bombardement ionique.  
Grossissement total : 45.  
a. Avant traction    b. Pendant traction    c. Après traction  
← lumière            ↑ traction



échantillon métallique provoque une augmentation de l'émission photoélectrique de l'ordre de 10 % [2]. Une augmentation globale de cet ordre est difficilement observable au microscope à photoémission

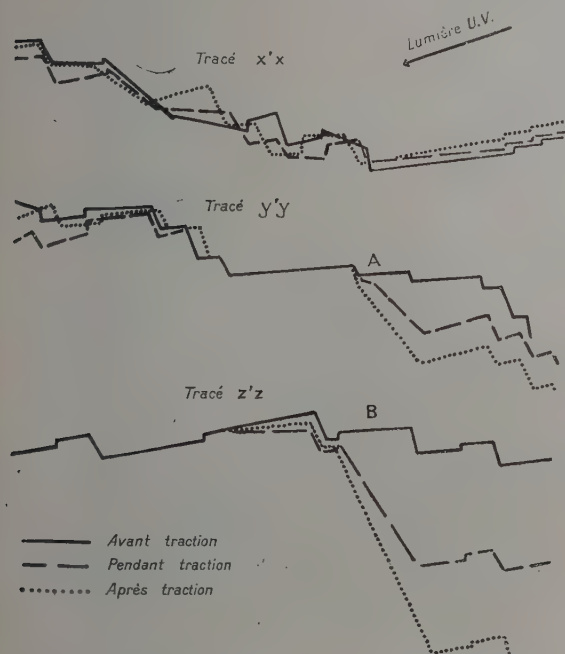


FIG. 5. — Coupes selon les tracés de la figure 4.

si elle est uniformément répartie. Des essais effectués sur des échantillons d'argent brut non décapés par bombardement ionique montrent pourtant que, peu avant la rupture et à la place même où elle va se produire, une ligne brillante plus émissive apparaît (fig. 3).

Ce résultat montre qu'un renforcement de l'émis-

sion photoélectrique peut être observé dans la zone de contrainte maximum tout au moins dans le cas où la surface n'est pas parfaitement décapée. Ceci nous a incités à poursuivre cette étude avec de nouveaux échantillons d'or recristallisé et décapés par bombardement ionique. Avec ces échantillons nous observons sur l'image des variations de brillance importantes. Elles peuvent être attribuées à deux causes. D'une part à la modification locale de l'éclairement de l'objet consécutive à des modifications locales d'incidence, d'autre part à une modification du pouvoir photoémisif du cristal.

Pour évaluer le rôle joué par l'une ou l'autre de ces causes dans les variations de brillance observées sur l'image, il faudrait connaître le relief de la surface métallique et ses modifications successives, c'est-à-dire repérer la position des cristaux les uns par rapport aux autres, ainsi que l'angle d'incidence des rayons ultraviolets sur chaque cristal. Ce serait chose aisée si nous disposions de photographies stéréoscopiques. Ce n'est pas le cas, pourtant nous avons la possibilité de restituer approximativement la surface de l'échantillon à partir de photographies dont nous disposons à condition de les interpréter de la façon suivante :

a) compte tenu de l'incidence des rayons ultraviolets, la dimension des ombres portées fournira une valeur approchée des reliefs ;

b) en admettant que le pouvoir émissif reste constant sur toute l'étendue d'un cristal, sa brillance dépend alors de son éclairage et par conséquent du cosinus de l'angle d'incidence, d'où la possibilité d'évaluer l'inclinaison des cristaux d'après leur brillance sur l'image.

En appliquant cette méthode nous avons pu rétablir le profil approximatif du relief le long des lignes arbitraires tracées sur les photographies (fig. 4) et suivre ainsi les déformations de ce profil provoquées par la traction (fig. 4 a, b, c). La figure 5

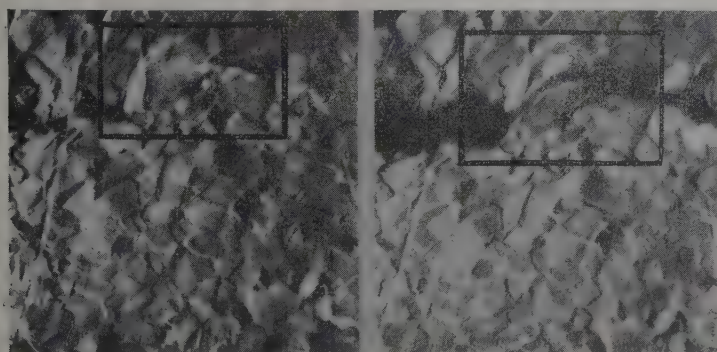


FIG. 6. — Or recuit décapé par bombardement ionique.

Grossissement total : 45.

a. Rupture amorcée  
← lumière

b. Rupture totale  
↑ traction

correspond aux profils relevés le long des lignes  $xx'$ ,  $yy'$  et  $zz'$  (traits pleins) et à leurs déformations au cours de la traction (traits pointillés).

Pour la coupe suivant  $xx'$ , nous ne constatons que des basculements de cristaux qui semblent normaux. Par contre, dans les coupes  $yy'$  et  $zz'$ , certains cristaux tels que A et B devraient avoir subi des allongements considérables, de l'ordre de 300/100, pour que leur brillance s'interprète par une simple augmentation de l'incidence, mais un tel allongement n'est guère compatible avec les propriétés mécaniques du métal.

Il faut donc admettre que les cristaux A et B sont moins inclinés que ne l'indique les profils et que l'augmentation de leur brillance proviendrait en partie du moins d'une autre cause, le renforcement local du pouvoir émissif.

La possibilité d'un tel renforcement semble encore confirmée par l'examen des photographies de la figure 6 qui correspondent à une même zone de l'échantillon contraint avant et après rupture.

Nous remarquons cette fois que la ligne suivant laquelle se produira la rupture est marquée par une émission accentuée qui s'étend sur trois cristaux contigus. Cette exaltation de l'émission photoélectrique n'est pas liée à la destruction d'une couche contaminée superficielle puisque l'échantillon a été soigneusement décapé par bombardement ionique. Elle ne semble pas non plus explicable par des modifications de relief.

**V. Conclusion.** — Un examen minutieux des photographies obtenues au microscope à photoémission montre que certaines brillances élevées observées sur les images s'expliquent difficilement par la topographie de l'échantillon.

Il est plus vraisemblable qu'elles correspondent à un accroissement du pouvoir photoémissif des régions de l'échantillon où la contrainte mécanique atteint la valeur maximum.

Manuscrit reçu le 18 mars 1957.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] DAVOINE (F.) et BERNARD (R.), Influence des contraintes mécaniques sur l'émission électronique secondaire des substances métalliques polycristallines. *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 859.
- [2] BERNARD (R.), GUILLAUD (C.) et GOUTTE (R.), Influence des contraintes mécaniques sur l'émission photoélectrique des substances métalliques polycristallines. *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 866.
- [3] HUGUENIN (E. L.), *Thèse*, Paris, 1956.
- [4] GOUTTE (R.), GUILLAUD (C.) et ARNAL (R.), Examen au microscope à photoémission de métaux soumis à une contrainte mécanique. *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **25**, 2026 (séance du 29 octobre 1956).



## INTERACTIONS D'ONDES ET ÉLECTRONS ET REMARQUES SUR LA SUPRACONDUCTIVITÉ

Par L. BRILLOUIN

**I. Introduction.** — Le problème de l'interaction entre ondes et électrons a été discuté, du point de vue de la mécanique ondulatoire, dans un article [1] de 1955, reproduit presque intégralement dans mon livre récent [2]. Je me référerai à cette dernière publication sous l'abréviation B.-P. Le but de cet article est de compléter et préciser les conclusions données précédemment et d'indiquer certaines applications intéressantes.

Le problème a été posé dans B.-P. en supposant une onde d'amplitude constante, caractérisée par un potentiel électrique mouvant [B.-P. p. 325, éq. 89.2]

$$V = V_0 + 2U_0 \cos(\omega't - k'x). \quad (1)$$

Si l'onde considérée est une onde élastique se propageant dans un métal, cette onde met en mouvement les ions positifs, provoque des variations

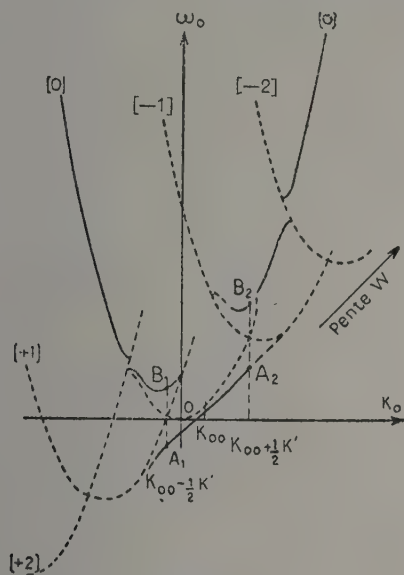


FIG. 1.

de la densité électrique locale, et engendre ainsi une distribution de potentiel du type (1) ci-dessus. Nous trouverons par la suite dans les formules l'expression

$$u_0 = -\frac{2me}{\hbar^2} U_0. \quad (2)$$

L'équation ondulatoire gouvernant le mouvement des électrons peut être établie sans peine et sa résolution est discutée dans B.-P. L'onde électronique se présente sous la forme

$$\psi = e^{i\varphi_0} u(\varphi') \quad (3)$$

avec

$$\varphi_0 = \omega_0 t - k_0 x \quad \varphi' = \omega' t - k' x$$

$\omega_0$ , fréquence et  $k_0$ , nombre d'onde pour l'électron ;  $\omega'$ , fréquence et  $k'$ , nombre d'onde pour l'onde ;  $u$ , une fonction périodique en  $\varphi'$ , de période  $2\pi$ .

Il faut remarquer que le potentiel (1) dépend du temps, de sorte que le système ainsi défini n'est pas conservatif. Il en résulte que l'expression  $\hbar\omega_0$  ne représente pas « l'énergie de l'électron ».

La figure 1 reproduit la figure 181 de B.-P et représente la fréquence  $\omega_0$  des électrons en fonction de leur nombre d'onde  $k_0$ . La quantité de mouvement  $p_0$  est donnée par  $\hbar k_0$ . S'il n'y avait pas d'interactions ( $U_0$  est négligeable), les courbes seraient des paraboles :

[0] parabole donnant une énergie cinétique  $p^2/2m$  ;  
[1] parabole pour un électron ayant émis un quantum  $\hbar\omega'$  et perdu une quantité de mouvement  $\hbar k'$  ;  
[-1] électron ayant gagné un quantum ( $\hbar\omega'$ ,  $\hbar k'$ ) ;  
[-2] électron ayant gagné deux quanta ( $2\hbar\omega'$ ,  $2\hbar k'$ ).

Lorsque l'interaction devient notable, et que le coefficient  $U_0$  n'est pas négligeable, les courbes s'incurvent au lieu de se couper, ainsi qu'on le voit sur la figure 1. La fonction d'onde  $\psi$  est nettement déformée, au voisinage de ces points d'intersection, et l'on a [B.-P., p. 330 éq. 91.13]

$$\psi\psi^* = A_0^2 + C \cos \varphi'$$

$$\text{avec} \quad C = -2A_0^2 u_0 \left( \frac{1}{[+1]} + \frac{1}{[-1]} \right). \quad (4)$$

Dans cette formule,  $A_0$  est l'amplitude de l'onde  $\psi$  non perturbée, et les parenthèses représentent [B.-P., éq. 90.4.a)

$$[n] = \left[ -(k_0 + nk')^2 + \frac{2m}{\hbar} (\omega_0 + n\omega') + \omega_0^2 \right]. \quad (5)$$

Une intersection est représentée par la condition  $[0] = [1] = 0$ , par exemple. La formule (4) indique une modulation de l'onde  $\psi$  par l'onde élastique, puisque  $C \cos \varphi'$  est proportionnel au terme  $U_0 \cos \varphi'$  de l'équation (1).

La fréquence  $\omega_0$  s'écarte aussi de la parabole et l'écart est donné [3] par [B.-P., p. 327, éq. 91-4 ; p. 332, éq. 92.7]

$$\Delta|0\rangle = \frac{2m}{\hbar} \Delta\omega_0 = \frac{\mathcal{U}_0^2}{[1]} \quad (6)$$

puisque l'équation (91.3) non perturbée donnait  $|0\rangle = 0$  tandis que nous avons maintenant (91.4)

où  $|0\rangle = \frac{\mathcal{U}_0^2}{[1]}$  si le terme en  $[-1]^{-1}$  est très petit.

Enfin, en vertu des définitions (5)

$$[1] = -(\hbar k_0 + \hbar k')^2 + \frac{2m}{\hbar} (\omega_0 + \omega') \\ + \mathcal{V}_0 - \hbar^2 k_0^2 - (\hbar k_0 + \hbar k')^2 + \frac{2m}{\hbar} \omega' - \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - E_1 + \hbar\omega') \quad (7)$$

en posant

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 \quad E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} (\hbar k_0 + \hbar k')^2.$$

Ces relations nous seront utiles par la suite, et nous renvoyons au chapitre XIV de P.-B. pour les autres détails. Toute la discussion qui y figure traite correctement le problème mathématique qui a été posé. Ce problème, toutefois, n'est pas complet du point de vue physique et nous allons maintenant examiner comment les résultats précédents doivent être modifiés pour correspondre à un problème réel physiquement.

**II. Énergies en jeu.** — Revenons à la figure 1 et reprenons l'examen du cas où l'interaction est négligeable. Admettons que l'onde élastique porte normalement  $N^* = N + \frac{1}{2}$  phonons avec  $N$  entier. Nous reconnaissons alors les cas suivants :

- la parabole  $[0]$  correspond à une onde élastique à  $N^*$  phonons
- la parabole  $[1]$  correspond à une onde élastique à  $N^* + 1$  phonons
- la parabole  $[-1]$  correspond à une onde élastique à  $N^* - 1$  phonons
- la parabole  $[-2]$  correspond à une onde élastique à  $N^* - 2$  phonons
- la parabole  $[-n]$  correspond à une onde élastique à  $N^* - n$  phonons.

L'énergie totale de l'onde élastique et de l'électron peut toujours être définie, qu'il y ait interaction négligeable ou interaction notable. Nous obtenons cette énergie totale en ajoutant l'énergie des phonons à celle des électrons, ce qui donne les courbes de la figure 2 où la conservation de l'énergie totale est apparente.

Ceci représente un premier pas, mais nous avons

à envisager d'autres corrections, conséquences de celle-ci. L'énergie de l'onde élastique (éq. 1) est proportionnelle à  $U_0^2$ , carré de l'amplitude des oscillations. Il s'ensuit que pour l'onde  $(N^* - n)$  phonons, nous devons poser

$$\mathcal{U}_0^2 = \alpha(N^* - n) = \alpha\left(N - n + \frac{1}{2}\right) \quad (8)$$

avec un coefficient  $\alpha$  qui dépend des propriétés de l'onde envisagée. La formule (8) représente un résultat semi-classique.

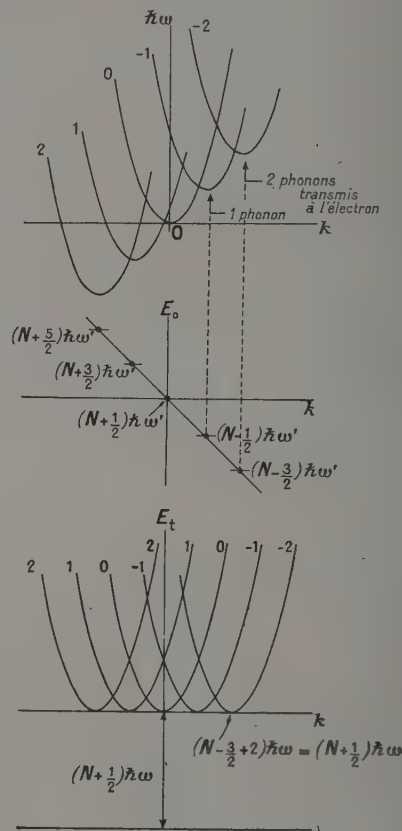


FIG. 2. —  $\hbar\omega$ , énergie de l'électron seul.  $E_0$ , énergie de l'onde.  $E_t$ , énergie totale.

D'autre part, la formule donnant l'énergie, dans le cas d'interaction notable, contient  $\mathcal{U}_0^2$  (éq. 6) et nous avons établi qu'à l'intersection de deux paraboles  $[n]$  et  $[n+1]$  il se forme en réalité une discontinuité d'énergie [B.-P., p. 333, éq. 92.9]

$$\Delta E = 2\hbar\omega = 2|e| U_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \mathcal{U}_0. \quad (9)$$



La comparaison des formules semi-classiques (8) et (9) nous conduirait à prévoir une discontinuité en  $(N - n + \frac{1}{2})$ , mais la formule correcte est

$$\Delta E = \beta(N - n). \quad (10)$$

Ce résultat se justifie par les raisons suivantes :

Des exemples similaires, mais simplifiés, ont été traités complètement, et conduisent à des expressions de ce type. Citons par exemple la discussion de mon livre *Quanten Statistik* (Springer, Berlin, 1931, pp. 64-68 ou p. 79) où je considère les interactions entre un électron et un oscillateur quantifié. En semi-classique, les coefficients de la matrice d'interaction contiennent  $n + \frac{1}{2}$ , mais le calcul quantique rigoureux donne  $n$  ou  $n + 1$  [p. 68, éq. (90) et (91)] suivant qu'il s'agit d'absorption ou émission.

Dans notre exemple, il est un fait qui indique nettement le coefficient à choisir : l'onde élastique ne peut pas tomber au-dessous de  $\frac{1}{2}\hbar\omega'$ , qui repré-

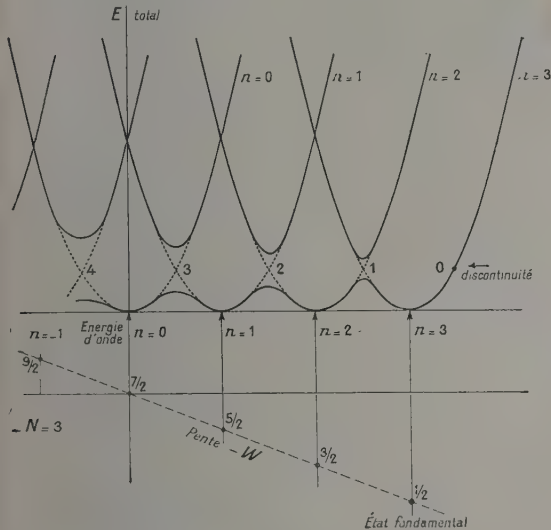


FIG. 3.

sente l'état fondamental, l'énergie au zéro absolu. Ceci signifie que le nombre de phonons  $n$  transmis à l'électron ne peut excéder  $N$  et c'est ce qu'indique la formule (10), qui montre une discontinuité s'annulant pour  $N = n$ . La figure 3 montre la signification de ces résultats.

**III. Discussions, applications, remarques sur la supraconductivité.** — La discussion qui précède a

été provoquée par des remarques de Mme M. H. Payne, au cours d'une étude [4] que nous poursuivions en commun, en 1956, sur le mécanisme de la supraconductivité. Je voudrais remercier ici Mme Payne de ses suggestions, que nous n'avions pu noter dans notre rapport [4] (d'ailleurs non publié), faute d'avoir su les ordonner complètement. Indiquons maintenant la connection avec la supraconductivité. Sur ce sujet, je serai bref et renverrai, pour toute la bibliographie, à un récent rapport de J. Bardeen [5].

Il est admis qu'un certain couplage entre ondes élastiques et électrons doit jouer un rôle essentiel dans le mécanisme de la supraconductivité. L'effet isotopique (Bardeen, p. 275) prouve expérimentalement l'existence d'une telle relation. Bardeen, Fröhlich et d'autres ont pensé qu'un tel couplage devait suffire à l'explication, mais jusqu'à présent les efforts théoriques n'ont pas réussi à justifier entièrement ce point de vue.

Les ondes élastiques qui traversent un cristal représentent l'agitation thermique du métal. Ces ondes déplacent les ions positifs, et provoquent ainsi des variations de potentiel, comme celles que nous avons indiquées dans l'équation (1). Ces potentiels variables, d'origine élastique, agissent sur les électrons et les diffractent. A température élevée, ces déviations peuvent être considérées comme désordonnées et constituent le mécanisme essentiel de la résistivité électrique. A basse température, un examen minutieux devient nécessaire. Dès qu'on atteint la température de Debye, et surtout si l'on descend au-dessous, les vibrations de hautes fréquences sont gelées sur leur état fondamental avec une énergie  $\frac{1}{2}\hbar\omega'$  par degré de liberté de fré-

quence  $\omega'$ . A quelques degrés absolus, l'énergie totale ainsi bloquée sur les ondes de haute fréquence peut devenir considérable, et représenter plusieurs milliers de fois l'énergie des ondes de basse fréquence, encore excitées. Au zéro absolu, toute l'énergie est bloquée sur tout le spectre des fréquences élastiques. Comment ces ondes bloquées peuvent-elles encore agir sur les électrons ? Notre précédente discussion permet de décrire ces actions.

Un couplage peut s'établir entre une onde et un électron. L'électron « capté » par l'onde accompagne celle-ci dans son mouvement. La vitesse moyenne de l'électron, dans la direction de propagation de l'onde, est égale à la vitesse d'onde. A ce mouvement se superposent des oscillations longitudinales et, en plus, un glissement de l'électron parallèlement au front d'onde (transversalement). L'onde et son électron captif possèdent au total une énergie inférieure à celle de l'onde libre et de l'électron libre (voir B.-P., p. 331).

Ce mécanisme de capture peut s'étendre à toutes les ondes élastiques gelées sur leurs niveaux les

plus bas, et s'appliquer à un grand nombre d'électrons. Il en résultera donc un niveau fondamental général, dans le métal, inférieur au niveau d'énergie obtenu pour ondes libres et électrons libres.

Est-ce suffisant pour expliquer la supraconductivité ? On peut en douter très sérieusement :

A) Ces captures d'électrons par les ondes devraient se manifester dès la température de Debye et s'accroître progressivement à basse température.

B) Le phénomène doit exister, plus ou moins marqué, sur tous les métaux. On ne voit pas quel mécanisme physique distinguerait les supraconducteurs des métaux usuels. Ces captures ne seraient observables que par de petites corrections sur les chaleurs spécifiques des métaux.

C) Le critérium proposé par Fröhlich a été très vivement critiqué par Wentzel et d'autres auteurs, et paraît difficilement justifiable.

Si donc le couplage entre ondes élastiques et électrons joue un rôle important dans la supraconductivité, il semble difficile d'admettre que ce couplage suffise à l'interprétation complète. Les tentatives faites jusqu'ici n'ont pas abouti, et j'ai l'impression très nette qu'il manque quelque part un élément essentiel.

Un fait intéressant à noter : ce couplage entre ondes et électrons rend impossible une discrimination séparant les mouvements des électrons de ceux des ondes ; de ce fait, la fameuse objection de F. Bloch tombe entièrement [6], et l'on peut comprendre la possibilité de courants permanents stables, correspondant à un minimum de l'énergie totale (ondes + électrons) et non plus à un minimum de l'énergie des électrons seuls (indépendants des ondes). Cette remarque est très importante et lève une hypothèse jusqu'ici considérée comme inattaquable.

La suggestion faite est la suivante : à très basse température, des électrons sont captés par les ondes élastiques, et suivent ces ondes dans leur mouvement. Ces ondes élastiques ont un libre chemin moyen énorme, puisqu'elles ne peuvent plus perdre aucune énergie, et ne sont ni déviées, ni diffractées. Les électrons captés auront ainsi des propriétés très semblables à celles des courants supraconducteurs. Mais pourquoi ce mécanisme ne s'applique-t-il pas à tous les métaux ?

**IV. Couplage et interaction pour une onde élastique sur son niveau fondamental.** — Sans pouvoir donner une réponse nette à ces questions, examinons ce que nous pouvons prévoir au sujet de ces couplages entre onde et électron. Reprenons l'exemple d'une onde agissant sur électron (§ 1 et 2)

et supposons une très basse température. L'onde est normalement sur son état fondamental  $\frac{1}{2} \hbar \omega'$  et reste très longtemps dans cet état. Exceptionnellement, pour des durées très courtes, l'onde peut recevoir du milieu ambiant un supplément d'énergie et passer à l'état excité  $\frac{3}{2} \hbar \omega'$ , d'où elle retombe très vite au niveau inférieur.

La question se pose alors, de savoir si les discontinuités de la figure 3 sont observables ou non. J'avais indiqué en 1955 le principe de cette discussion (référence (1), conclusion de l'article) que je veux préciser ici.

Pour pouvoir observer une différence d'énergie  $\Delta E$ , il faut que la persistance du système soit  $\Delta t$  :

$$\Delta E \Delta t > h. \quad (11)$$

Les voltages accompagnant les ondes élastiques sont extrêmement faibles, et les  $\Delta E$  sont extrêmement petits. On ne peut les observer que si la durée  $\Delta t$  est extrêmement longue. Il me semble raisonnable de penser que les états fondamentaux seuls présenteront une durée suffisante. Les états excités durent peu, leur énergie, le long de toute leur courbe représentative, n'est pas exactement définie, mais présente une erreur aléatoire supérieure au  $\Delta E$  précédent.

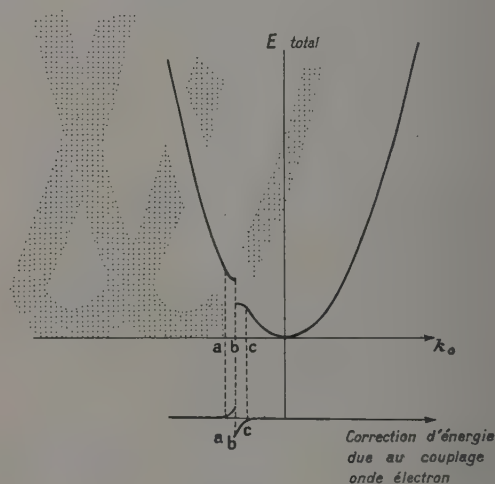


FIG. 4.

C'est ce que représente la figure 4 qui répète la figure 3, mais en ne dessinant que la première courbe et en estompant les suivantes, pour bien indiquer que leurs détails sont inobservables. Ces courbes estompées présentent toujours des possibilités d'interactions avec les ondes élastiques, mais ces interactions sont entachées de hasard, et se manifestent seulement par des déviations irréguli-



lières des électrons. C'est le mécanisme de la résistivité électrique normale.

La courbe de droite seule est assez stable pour que sa discontinuité soit observable. Cette discontinuité provoque une élévation d'énergie dans la région ab et une dépression d'énergie de b à c. Les électrons en « ab » sont anticouplés, ceux de « bc » sont captés. C'est ce qu'indique le graphique au bas de la figure 4.

Considérons maintenant les électrons contenus dans la sphère de Fermi et examinons ceux qui peuvent manifester un couplage avec une certaine onde élastique  $k'$ .

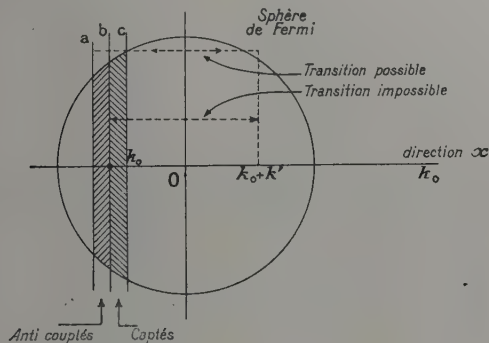


FIG. 5.

La figure 5 montre la situation. Les électrons compris dans la tranche ab semblent capables d'être anticouplés ; ceux de la tranche bc seraient captés. Mais il faut corriger cette vue trop simpliste. Le terme de correction d'énergie (éq. 6) correspond à ce qu'on appelle une transition fictive, depuis  $k_0$  jusqu'à  $k_0 + k'$  et retour à  $k_0$ . Cela ne peut se produire que si la cellule  $k_0 + k'$  n'est pas occupée. Seuls les électrons près de la surface de la zone de Fermi donnent des transitions possibles. Il est évident, par la simple géométrie, que la surface ab de la sphère de Fermi est moindre que la surface bc. Il y a moins d'électrons anticouplés que d'électrons captés. Le résultat net sera donc une diminution d'énergie totale. Le calcul complet est assez compliqué, mais la discussion géométrique suffit pour prévoir le résultat et pour affirmer que l'effet est général et doit se produire sur *tous les métaux*. Ces effets ne me semblent pas pouvoir, à eux seuls, suffire à expliquer la supraconductivité. Il manque encore un facteur essentiel.

#### V. Comparaison avec Fröhlich, discussion. —

Les remarques présentées ici sont en accord avec la théorie exposée par Fröhlich [7]. Notre interprétation physique des formules est nouvelle, et permet une discussion plus claire, mais le fond est le même. Fröhlich considère d'emblée tous les

électrons et toutes les ondes, et écrit (son éq. 2.11, p. 847) la correction d'énergie

$$E = -2 \sum \frac{|M|^2}{E_0 - E_1 + \hbar \omega} f_0 (1 - f_1) \quad (12)$$

où  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $\omega'$  ont les mêmes significations que dans ma formule (7), tandis que  $|M|^2$  représente le carré d'un élément de matrice qui correspond au  $\mathcal{U}_0^2$  de mon équation (6). La formule (12) est donc identique à (6) sauf la correction  $f_0(1 - f_1)$  où  $f_0$  est la probabilité de trouver un électron ( $k_0$ ,  $E_0$ ) et  $f_1$  la probabilité d'un électron en ( $k_1 = k_0 + k'$ ,  $E_1$ ). Ces facteurs  $f_0(1 - f_1)$  représentent la restriction expliquée précédemment, sur le fait que la cellule supérieure  $k_1$  doit être vide. La formule (12) de Fröhlich correspond au schéma de notre figure 5 avec un électron sautant de  $k_0$  en  $k_0 + k'$  et revenant aussitôt en  $k_0$ . D'autres termes doivent être ajoutés où un électron saute de  $k_0$  en  $k_0 + k'$  tandis qu'un autre électron saute de  $k_2$  en  $k_2 - k'$ . Ces termes additionnels sont typiques du problème multi-électronique.

Dans la suite de son article, Fröhlich imagine une répartition d'électrons différente de la sphère de Fermi et analogue à celle imaginée par Heisenberg dans une autre tentative. Fröhlich cherche quand cette structure pourrait exister, et en déduit un critérium pour la supraconductivité, mais ces hypothèses paraissent assez artificielles et peu convaincantes. Aussi, il me paraît difficile d'accepter le critérium de Fröhlich, dont le sens physique est loin d'être clair. Il me semble qu'à ce stade nous n'avons pas trouvé de moyen de distinguer les supraconducteurs des métaux usuels.

Il est difficile de deviner quel peut être l'élément manquant à la théorie, mais il faut noter qu'on n'a guère fait attention, jusqu'à présent, au rôle des intégrales d'échange. Ces termes d'échange peuvent être introduits comme je l'ai précisé dans un exposé sur la méthode du champ self-consistent [8]. Notons que les électrons couplés avec l'onde élastique ont un terme correctif dans leur fonction  $\psi$ . Ce terme de modulation apparaît dans le calcul de la densité électronique  $\psi \psi^*$  (éq. 4). De la même façon, nous aurons un terme en  $\mathcal{U}_0^2$  dans les intégrales d'échange entre deux électrons couplés à la même onde élastique.

Ce terme additionnel peut être positif ou négatif. Un certain signe signifierait supraconductivité, l'autre signe indiquerait un métal usuel. Le signe du terme additionnel d'échange pourrait favoriser la capture de plusieurs électrons par une même onde élastique, qui deviendrait ainsi capable d'entraîner un courant permanent. Un champ magnétique trop fort retournerait les spins et détruirait l'essaim d'électrons entraînés. Ces suggestions sont indiquées sous toutes réserves comme une avenue à explorer.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] BRILLOUIN (L.), *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1955, **41**, 401.
- [2] BRILLOUIN (L.) et PARODI (M.), *Propagation des ondes...*, Masson, 1956, ch. XIV.
- [3] Notons ici quelques malencontreuses fautes d'impression : — p. 327 : éq. (91.4), lire  $\mathcal{U}_0$  au lieu de  $\mathcal{U}_0$  ; — p. 328 : éq. (91.5), le second terme est en  $\mathcal{U}_0$  et non pas  $\mathcal{U}_0$  ; équation non numérotée, avant (91.6), lire  $k_0^2$  au lieu de  $k_0$ .
- [4] BRILLOUIN (L.) et PAYNE (M. H.), *The Mechanism of Electric Conductivity in Semi-conductors, Metals and Superconductors*, Air Force Report Number AFOSR.TN.56.542, document ASTIA.AD.110361, contrat AF.18.600.1506.
- [5] BARDEEN (J.), *Theory of Superconductivity*, Handbuch der Physik, Springer, Berlin, vol. XV, pp. 274-369.
- [6] Voir BRILLOUIN (J.), *Journal de Physique*, 1933, **4**, 361. Ce « Théorème de Félix Bloch », bien souvent invoqué sans indication bibliographique, fut en fait publié par moi à la suite de l'article ci-dessus ; j'ajoutai en appendice une lettre de F. Bloch contenant le fameux exposé, qui rendait impossible ma tentative d'explication de la supraconductivité. J'avais pensé relier la supraconductivité à la présence de minima secondaires dans la courbe d'énergie. Ces types de courbes peuvent exister ; elles ont été trouvées dans certains semi-conducteurs. Les anomalies qui en résultent n'ont rien à faire avec la supraconductivité.
- [7] FRÖHLICH (H.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 845. Voir aussi BARDEEN, *loc. cit.*, 5.
- [8] *Actualités scientifiques*, Hermann, No. 71, Paris, 1933.

## REVUE DES LIVRES

DAUVILLIER (A.), **Cosmologie et Chimie.** (1 vol., 14,5 × 19,5 cm, 218 pages, Presses Universitaires, Paris, 1955, 900 F.)

Particulièrement centré sur la question de l'abondance cosmique des éléments, ce livre réunit sur ce sujet une documentation exceptionnelle, tant en ce qui concerne les méthodes et les hypothèses, qu'en ce qui concerne les résultats obtenus.

Les problèmes de l'abondance des éléments sont étudiés à tous les niveaux : soleil et étoiles, espace interstellaire, nébuleuses, météorites et comètes, terre et planètes ainsi que rayons cosmiques.

Après l'exposé de la situation actuelle à ce sujet, le facteur temps est examiné : genèse des éléments et évolution des étoiles.

Le dernier chapitre du livre traite, en relation avec les données antérieurement exposées, du problème de l'origine et du devenir de l'Univers.

Précieux du point de vue données scientifiques, ce livre est également pour tout esprit curieux du monde où nous vivons, une admirable source de réflexions.

R. BUVET.

AUDUBERT (R.), **Des précipités colloïdaux aux macromolécules.** (1 vol., 12 × 19 cm, 176 pages, Presses Universitaires, Paris, 1956, 700 F.)

Étude générale des propriétés des systèmes dispersés.

Les questions de la stabilité et des méthodes de préparation pour des granules électriquement chargés ou non y sont examinées.

Dans les chapitres traitant de la charge électrique des granules, l'origine de la charge et les mesures de mobilité sont étudiées. L'application pratique de ces données à l'électrophorèse est envisagée.

Enfin l'auteur expose la théorie électrochimique des systèmes dispersés et l'applique aux questions de stabilité et floculation.

R. BUVET.

REINER (M.), **Rhéologie théorique.** (1 vol., 14 × 22 cm, 188 pages, Dunod, 1955, 1 960 F.)

Ce livre est une traduction française remaniée des douze leçons de rhéologie théorique de M. Reiner.

L'auteur indique lui-même qu'il a conçu le texte de façon à ce que les connaissances nécessaires pour en aborder la lecture soient réduites au minimum.

Les premiers chapitres sont en effet consacrés à l'exposé des théories classiques de l'élasticité et de l'hydrodynamique.

La seconde moitié du livre traite plus spécifiquement des méthodes de la rhéologie. Les corps de Maxwell, Kelvin et Bingham y sont définis et étudiés, ainsi que les corps plus complexes non linéaires.

Les problèmes de la rupture, de la viscosité des solutions, ainsi que l'effet Weissenberg y sont présentés.

R. BUVET.

MILLER (G. A.), **Langage et communication.** (1 vol., 14 × 22,5 cm, 404 pages, Presses Universitaires, Paris, 1956, 1 500 F.)

Traité de psychologie de la parole et de la communication. La structure du langage y est envisagée du point de vue technique et psychologique.

Livre destiné, à l'origine, aux professeurs de psychologie désirant mettre sur pied un cours sur ce sujet. Seuls les chapitres sur l'analyse acoustique de la parole et certaines considérations logiques et statistiques touchent à la physique.

R. BUVET.



**ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE TRITONS DE 3,8 MeV  
PAR DES PROTONS CONTENUS DANS UNE PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE.  
COURBES DONNANT LA SECTION EFFICACE DANS LE SYSTÈME DU CENTRE DE GRAVITÉ  
EN FONCTION DE L'ANGLE DE DIFFUSION ET DE L'ÉNERGIE**

Par G. BAUMANN,

Laboratoire de Physique Corpusculaire de la Faculté des Sciences, Strasbourg.

**Introduction.** — Nous avons étudié le choc élastique du noyau de tritium contre le noyau d'hydrogène par la méthode de la plaque photographique. Cette étude a été faite à des énergies comprises entre 0 et 4 MeV en bombardant l'hydrogène contenu dans la gélatine de la plaque par un faisceau de tritons.

La diffusion proton-triton a été étudiée pour la première fois en 1949 au Van de Graaff de Los Alamos par Hemmendinger, Harvis et Taschek, puis en 1951, par R. S. Claassen, R. J. S. Brown, G. D. Freier et W. R. Stratton [1]. Ces travaux ont été réalisés au moyen de compteurs. Mais aucune des deux méthodes n'a permis d'atteindre les petits angles, et c'est pourquoi E. Ennis et A. Hemmendinger ont repris une étude détaillée du choc  $p$ - $t$  à des angles plus petits [2].

On connaît actuellement les résultats pour des protons incidents d'énergie allant de 0,99 à 3,5 MeV et des angles d'émission de 20 à 150° dans le système du centre de gravité. Mais au delà de ces angles et aux énergies plus faibles, il n'existe pas de résultats. C'est pour cette raison que nous avons cru intéressant d'étudier la diffusion triton-proton dans la plaque photographique.

Dans notre travail, nous nous sommes proposé d'étudier les différentes sections efficaces de diffusion triton-proton à des énergies où elles ne sont pas connues. En particulier, notre but a été de calculer la section efficace différentielle aux petits angles et aux très grands angles, car dans ces régions nous ne possédons encore aucun renseignement. En employant la méthode de la plaque chargée, aucun angle ne nous est interdit. Notons que l'étude de la diffusion élastique  $t$ - $p$  par la méthode de la plaque chargée est facilitée du fait que l'hydrogène est très abondant dans la gélatine et que les sections efficaces sont assez élevées, donc la probabilité de rencontrer ces chocs, assez grande. D'autre part, l'interaction triton-proton étant encore relativement simple, permettra par la suite une étude théorique plus facile.

Dans une première partie de notre exposé, nous indiquerons les techniques expérimentales utilisées. Dans la suite, nous étudierons le choc élastique triton-proton et dans une dernière, nous donnerons les résultats expérimentaux.

**1. Dispositif expérimental.** — La méthode employée est celle de la plaque chargée. On étudie donc la diffusion au sein même de l'émulsion. Les tritons sont obtenus par la réaction :



en bombardant une cible de  ${}^9_4\text{Be}$  par un faisceau de deutérons accélérés. Cette réaction est la plus favorable pour donner des tritons énergiques avec un bon rendement. La cible de béryllium est placée à 45° du faisceau de deutérons accélérés à 1,25 MeV et est refroidie par un courant d'eau. Elle est isolée du reste de l'appareil, afin de pouvoir contrôler l'intensité du faisceau de deutérons avec un micro-ampèremètre. L'exposition est faite en cible épaisse pour augmenter les rendements. Les produits de désintégration, pris à 90° du faisceau incident, sont triés par un champ magnétique, car nous obtenons en même temps les autres réactions de désintégration du  ${}^9_4\text{Be}$  par les deutérons. Le faisceau

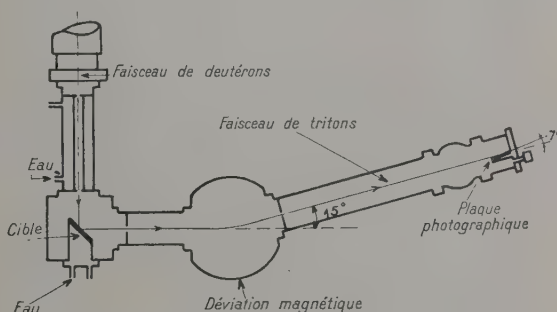


FIG. 1. — Appareil expérimental : schéma.

de tritons est dévié à 15° par le champ employé. Ce faisceau, ainsi que celui des deutérons incidents est canalisé par deux diaphragmes pour être en bonne géométrie. La plaque est placée à 7° de la direction moyenne du faisceau de tritons obtenu. Toutes les caractéristiques de l'appareil ne sont pas arbitraires, mais ont été calculées en vue d'un rendement maximum.

L'appareil a été mis au point par M<sup>me</sup> D. Magnac pour l'étude plus générale des désintégrations par tritons [3]. Le schéma est donné par la figure 1.

Les plaques employées sont des plaques Ilford E<sub>1</sub> chargées au lithium (16 mg/cm<sup>2</sup> d'émulsion) d'une épaisseur de 50  $\mu$ . La durée d'une exposition est d'environ une heure avec un courant cible de 80  $\mu$ A. Signalons encore que toutes nos expériences se font dans un vide 10<sup>-5</sup> mm Hg obtenu par les pompes à diffusion du tube accélérateur et que les plaques non développées doivent être maniées à l'abri de la lumière dans des supports spécialement conçus à cet effet. Ces supports, construits de façon à ne pas rayer la surface sensible des plaques, se trouvent dans des boîtes étanches à la lumière. Les expériences ont été effectuées avec l'accélérateur linéaire du type Cockroft-Walton de 1,5 MeV de l'Institut de Recherches Nucléaires, dirigé par M. le Pr Gorodetzky.

**DÉPOUILLEMENT DES PLAQUES.** — L'exposition au tube accélérateur terminée, les plaques sont développées dans un révélateur nucléaire classique à la température de 18°5. Il est à remarquer qu'un développement correct et soigné est indispensable pour la réussite des expériences. Dans les plaques sous-développées, les protons moins ionisants que les tritons à parcours égal parce que moins lourds, ne sont pas assez visibles et alors les embranchements sont mal définis, ou ne sont pas vus du tout. Dans les plaques hyperdéveloppées, le voile de surface devient trop important et masque le début du parcours des tritons. Après développement, les plaques sont dépouillées au microscope afin de repérer les embranchements provenant d'un choc tant élastique (diffusion) qu'inélastique (réaction nucléaire). Cette opération demande un entraînement spécial de la part de l'observateur. Les microscopes employés sont des microscopes binoculaires « Stiassnie ».

Étant donné que notre méthode de mesure des sections efficaces consiste en une mesure absolue, il importe d'éliminer au maximum les erreurs possibles. En particulier, les erreurs dues au dépouillement des plaques peuvent être importantes, étant donné que les chocs se produisant en fin de parcours (donc à faible énergie, ce qui entraîne des reculs très courts), et à angle très faible, échappent facilement au mesureur. Nous avons pu éliminer en grande partie ces pertes en observant avec un fort grossissement (objectif 1/15, et oculaire 12, ce qui correspond à un grossissement intrinsèque d'environ 3 000). De cette façon nous avons pu repérer des chocs avec des reculs de 0,4  $\mu$  de longueur. Cette limite est due à deux causes :

1) La présence du voile chimique dont certains grains ont environ un diamètre de 0,4  $\mu$  : donc confusion possible des reculs avec ces grains.

2) L'impossibilité de mesurer l'angle de recul avec des traces dont l'épaisseur est égale à la largeur.

Or, si nous ne connaissons pas l'angle d'émission des particules après le choc élastique, nous ne pourrions pas déterminer leur nature par calcul.

Une autre cause importante d'erreurs est due à ce que nous avons appelé « la géométrie du choc ». Nous avons caractérisé cet effet par l'angle du plan formé par les particules émises après le choc (plan du choc) et de la verticale (direction d'observation).

Soient  $l_2$  et  $l_3$  les parcours dus aux deux particules émises après le choc. Soit  $OU = u$  la normale au plan  $l_2$  et  $l_3$ . Nous appelons l'angle  $\delta = (oz, u)$ . Nous avons pensé que des événements dont le plan du choc ( $l_2, l_3$ ) forme un angle  $\delta$  voisin de 90° avec la direction d'observation, pourraient échapper à l'observateur. C'est effectivement ce que nous avons pu constater sur des mesures faites avec un faible grossissement (oculaires 4, objectif 1/10). La

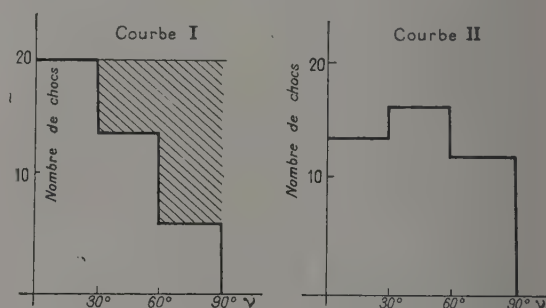


FIG. 2. — Courbe I : Courbe donnant l'angle de la direction de visée avec la normale au plan de choc pour un grossissement de 550.

Courbe II : Courbe donnant l'angle de la direction de visée avec la normale au plan de choc pour un grossissement de 3000.

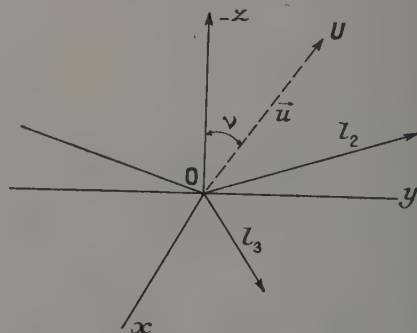


FIG. 3.

courbe (II) donne la statistique faite sur 100 mesures prises au hasard. Nous perdons donc systématiquement les événements se produisant dans des plans presque verticaux.

Nous avons également pu éliminer cette cause d'erreurs par l'emploi d'un fort grossissement ( $G \sim 3\,000$ ) comme la courbe (III) nous l'indique.



Les erreurs systématiques étant ainsi éliminées, nous pouvions donc espérer faire une mesure assez précise des différentes sections efficaces.

## 2. Analyse du choc élastique triton-proton. —

**DÉTERMINATIONS PRÉLIMINAIRES.** — Le dépouillement des plaques terminé, et les chocs susceptibles d'être des chocs élastiques triton-proton étant repérés, il s'agit alors de les reprendre un à un et de vérifier par des lois mathématiques qu'il en est bien ainsi. Pour cela, nous allons appliquer les équations de la mécanique rationnelle à savoir : 1. Conservation des quantités de mouvement. 2. Conservation de l'énergie. Il est inutile d'appliquer la correction relativiste étant donné la faible valeur de l'énergie. Dans tout choc élastique d'une particule lourde contre une particule plus légère, la première restera dans un cône ayant pour axe la direction incidente et dont l'angle au sommet s'appelle l'angle limite. Le triton réfléchi aura donc un angle limite, ce qui nous donnera une condition nécessaire simple de reconnaître un choc élastique triton-proton. Dans le cas qui nous occupe, nous avons évalué cet angle par application des formules (1) et (2). Nous avons trouvé cet angle égal à  $19^{\circ}30'$ .

**DÉTERMINATION DÉFINITIVE.** — Comme la position du choc est isotrope par rapport au triton incident et peut donc occuper toutes les positions par rapport à l'observateur, pour faire le calcul définitif, il faut revenir à une représentation dans l'espace. Pour cela, il nous faut définir un trièdre de référence. Prenons comme origine le point d'embranchement du choc. Nous désignons les particules et les angles qui interviennent dans ce calcul par :

$l_1$  = le parcours du triton incident ;  $l_2$  = le parcours de la particule émise la plus longue ;  $l_3$  = le parcours de la particule émise la plus courte ;  $A$  = l'angle d'inclinaison du triton incident sur l'horizontale ;  $\alpha$  = l'angle d'inclinaison de la particule émise longue avec l'horizontale ;  $\beta$  = l'angle d'inclinaison de la particule émise courte avec l'horizontale ;  $\theta$  = l'angle de la projection horizontale de la plus longue particule émise avec l'axe Ox ;  $\varphi$  = l'angle de la projection horizontale de la plus courte particule émise avec l'axe Ox.

Les angles dans le plan de l'émulsion sont orientés dans le sens direct trigonométrique, le trièdre de référence a l'axe Oz orienté en sens contraire du sens trigonométrique habituel. Ceci évite d'avoir des angles négatifs dus aux particules qui, en général, s'enfoncent. L'équation de la conservation des quantités de mouvement projetées sur les trois axes s'écrit alors :

$$P_1 = P_2 + P_3$$

sur Ox

$$\sqrt{M_1 E_1} \cos A = \sqrt{M_2 E_2} \cos \alpha \cos \theta$$

sur Oy :

$$0 = \sqrt{M_2 E_2} \cos \alpha \sin \theta + M_3 E_3 \cos \beta \sin \varphi$$

sur Oz :

$$\sqrt{M_1 E_1} = \sin A - \sqrt{M_2 E_2} \sin \alpha + \sqrt{M_3 E_3} \sin \beta.$$

Pour vérifier complètement un choc élastique, il faut donc vérifier ces équations, en tenant compte de la conservation des énergies.

$$E_1 = E_2 + E_3.$$

**ÉTUDE PRATIQUE DU CHOC ÉLASTIQUE TRITON-PROTON.** — Une particule chargée traversant la matière ionise les atomes rencontrés, puis s'arrête après avoir perdu toute son énergie, c'est-à-dire après que son énergie ait passé d'une valeur initiale  $E$  à une valeur 0. Le parcours de la particule est une fonction de l'énergie incidente que possédait la particule. On a établi les courbes parcours-énergie permettant de connaître l'énergie d'une particule donnée par la connaissance du parcours et inversement. Ces courbes sont données pour les tritons et les protons pour les énergies qui nous intéressent dans ce travail. La précision de ces courbes est de 0,1 % pour les plaques  $E_1$  aux énergies qui nous intéressent [4]. La connaissance des longueurs réelles des trois branches nous permet donc de connaître les énergies au moyen de ces courbes.

Avant de commencer les mesures de choc proprement dit, nous avons d'abord étalonné le microscope. La précision de cet étalonnage est importante pour la détermination exacte de l'énergie des particules. Pour les mesures de longueurs et de profondeurs, nous avons employé l'objectif 1/15 et les oculaires 12, correspondant à un grossissement intrinsèque d'environ 3 000, avec un écartement binoculaire de 66 mm. L'échelle utilisée est une échelle micrométrique « Leitz » gravée à  $10 \mu$  d'écartement des traits.

Les résultats des mesures se groupent en une distribution de fréquence assimilable à une distribution gaussienne de la forme :

$$y = (1/\sigma\sqrt{2\pi}) \exp \Delta^2/2\sigma^2.$$

Dans cette relation, nous appelons :

$\Delta^2 = (x - \bar{x})^2$  = écart quadratique

( $\bar{x}$  étant la valeur moyenne)

$\sigma = \Sigma \Delta^2/n$  ( $n$  étant le nombre de mesures).

Le coefficient de dispersion  $\sigma$  est encore appelé écart-type ou déviation standard. Analytiquement,

il représente la différence d'abscisse entre le point moyen et le point d'inflexion de celle-ci. L'histogramme est représenté par la figure IV. Nous obtenons :

$$1 \text{ div.} = d = 0,779 \pm 0,002 \mu$$

pour l'écartement binoculaire utilisé.

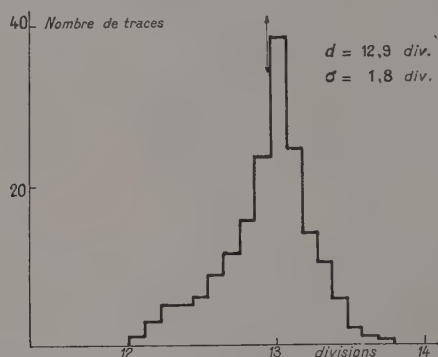


FIG. 4.

Pour connaître l'énergie du triton au moment du choc, il est important de connaître la longueur qui lui resterait à parcourir s'il n'y avait pas eu choc. Si  $l_m$  est la longueur totale sans choc, et si  $l_1$  est la longueur parcourue jusqu'au choc, il reste :

$$L = l_m - l_1.$$

C'est cette longueur  $L$  qui nous donne l'énergie du triton incident au moment du choc par la courbe parcours-énergie des tritons. Le parcours d'une particule, passant d'une énergie  $E$  à l'énergie 0, n'est pas constant. Il subit une fluctuation autour d'une valeur moyenne  $l_m$ . Cette fluctuation est appelée « Straggling ». Cette dispersion est due à plusieurs causes dont les plus importantes sont : l'hétérogénéité des milieux traversés ; la fluctuation du nombre d'atomes rencontrés.

Soit  $l_m$  le parcours maximum moyen des tritons incidents qui passent sans choc. Pour déterminer ce parcours moyen, nous avons tracé une statistique portant sur 600 traces de tritons. Nous avons encore à faire à une distribution de Gauss. L'histogramme des mesures est donné par la figure V.

A partir du parcours, nous déterminons l'énergie maximum moyenne des tritons, soit dans ce cas :

$$E_m = 3,8 \text{ MeV.}$$

Après avoir été développée et séchée, l'émulsion subit une contraction importante. L'angle du triton incident dans la gélatine, n'est donc plus de  $7^\circ$ . Or, ce qui nous importe, c'est de connaître le parcours, c'est-à-dire les énergies au moment du choc dans la gélatine non développée. Pour corriger nos mesures, nous allons définir le coefficient de contraction qui

nous permet de calculer les longueurs réelles à partir des longueurs mesurées. Soit «  $s$  » ce coefficient de contraction ; soit  $l$  la projection horizontale de la trace (celle mesurée au microscope) et  $p$  son enfoncement. Si  $d$  est la division oculaire, comme  $p$  est donné en microns, nous avons :

$$s \times p/l \times d = \text{tg } 7^\circ$$

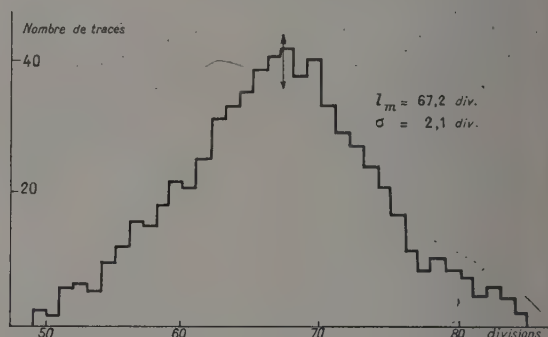


FIG. 5.

donc

$$S = \frac{(\text{tg } 7^\circ)}{p} \times l \times d = \frac{\text{tg } 7^\circ \times d}{\left(\frac{p}{l}\right)_m}$$

Pour déterminer le rapport  $\left(\frac{p}{l}\right)$  moyen, nous avons tracé une statistique portant sur 600 mesures. Nous noterons cette valeur  $\left(\frac{p}{l}\right)_m$ . L'histogramme est donné par la figure VI. Nous avons trouvé :

$$s = 2,5 \pm 0,4.$$

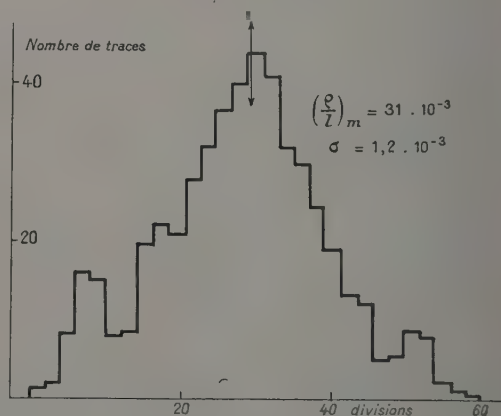


FIG. 6.

Le coefficient de contraction est assez variable d'une plaque à l'autre et dépend beaucoup du degré d'humidité de la plaque. Remarquons encore



que la longueur moyenne et le coefficient de contraction, différents d'une plaque à l'autre, doivent être établis séparément pour chaque plaque à étudier. Pour déterminer les longueurs réelles des différentes branches du choc, nous allons employer les notations suivantes :

Nous appellerons :

$l_1$  = projection horizontale du triton incident ;  
 $l_2$  = projection horizontale de la particule émise longue ;  $l_3$  = projection horizontale de la particule émise courte ;  $p_0$  = enfoncement au centre du choc ;  
 $p_1$  = enfoncement du début du triton incident ;  
 $p_2$  = enfoncement de la fin de la longue trace ;  
 $p_3$  = enfoncement de la fin de la courte trace ;  
 $\theta$  = angle formé par la longue trace avec le triton incident ;  $\varphi$  = angle formé par la courte trace avec le triton incident.

Les angles  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , cherchés sont alors donnés par les relations suivantes :

$$\operatorname{tg} A = (p_1 - p_0) s / l_1 \times d$$

$$\operatorname{tg} \alpha = (p_0 - p_2) s / l_2 \times d$$

$$\operatorname{tg} \beta = (p_0 - p_3) s / l_3 \times d$$

Les parcours sont donnés par les relations :

$$l_i = \sqrt{(l_i \times d)^2 + [s(p_i - p_0)]^2}$$

L'erreur la plus importante est due à l'angle  $\beta$ . Nous avons :

$$\frac{\Delta \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \beta} = \Delta s / s + \Delta d / d + \Delta l_3 / l_3 + \Delta p_3 / p_3$$

$$= \text{Cte} + \Delta l_3 / l_3 + \Delta p_3 / p_3$$

Au maximum, nous pouvons apprécier les profondeurs à  $0,2 \mu$  près.

Quant à la longueur, nous pouvons l'apprécier à  $0,5$  divisions près (ce qui fait environ  $0,4 \mu$ ). Cette limite nous est imposée par la grandeur du grain après le développement.

Pour les petites traces qui sont de l'ordre de quelques  $\mu$ ,

$$(\Delta l_3 / l_3) + (\Delta p_3 / p_3)$$

peut donc prendre les valeurs assez importantes. L'angle  $\alpha$  est, en général, assez défini, car dans notre cas particulier, des chocs triton-proton, l'une des branches émises est, en général, assez longue. Quant aux angles  $\theta$  et  $\varphi$  mesurés au goniomètre Bouty, ils sont donnés à moins de  $2^\circ$  d'erreur. Cette erreur est due à l'épaisseur de la trace qui limite la visée et non au goniomètre qui nous permet de mesurer les angles à quelques minutes d'angle près, grâce à son vernier.

**3. Résultats expérimentaux.** — Sur les 100 chocs élastiques présumés tritons-protons, 98 se sont vérifiés exacts. L'observation des conditions préliminaires à savoir : 1) existence d'un angle limite ( $\varphi \leq 19^\circ 30'$ ) ; 2) conservation de l'énergie, nous

permet donc d'apprécier ces chocs avec une précision remarquable.

Ce fait intéressant nous a alors conduit par la suite à admettre les chocs élastiques triton-proton sans calcul, l'erreur commise, de l'ordre de 2 % étant négligeable par rapport aux erreurs dues au dépouillement. C'est de cette façon que nous avons pu étudier complètement deux plaques nucléaires et y chercher tous les chocs élastiques triton-proton.

**SECTION EFFICACE.** — Par définition, la section efficace du choc élastique est la probabilité pour une particule incidente de produire sur son parcours un choc élastique par unité de noyaux cibles. Cette définition, mise sous forme mathématique devient :

$$\sigma = \frac{dn/n}{N dx}$$

$dn$  = nombre de chocs élastiques ;  $n$  = nombre de particules incidentes ;  $N$  = nombre de noyaux cibles par unité de volume ;  $dx$  = longueur des particules incidentes.

D'une façon générale, nous appelons :

1. Section efficace totale = la section efficace définie plus haut pour une énergie donnée ;  
 2. Section efficace totale moyenne = la moyenne des sections efficaces totales pour une bande d'énergie déterminée ;  
 3. Section efficace différentielle = section efficace pour l'émission dans un angle donné et à une énergie donnée.

**1. SECTION EFFICACE TOTALE MOYENNE.** — En faisant le rapport de la surface totale de la plaque à la surface du champ du microscope, nous avons trouvé un nombre total de  $800\,000 \pm 100\,000$  tritons par plaques. Sur une première plaque, nous avons trouvé un nombre de chocs égal à 314, tandis que la longueur moyenne des tritons est de  $6,40^{-3}$  cm. Le nombre de protons par  $\text{cm}^3$  de gélatine est donné par le fabricant :

$$N = (0,337 \pm 0,007) 10^{-23}$$

correspondant à  $0,056$  g d'hydrogène par  $\text{cm}^3$ . La section efficace totale moyenne est donc, pour les tritons, d'énergie comprise entre 0 et  $3,5$  MeV, en tenant compte des calculs d'erreurs

$$\sigma = 2,0 \pm 0,4 \text{ barns.}$$

Des mesures identiques faites sur une autre plaque nous donnent pour un nombre de chocs de 352, une section efficace totale moyenne :

$$\sigma = 2,2 \pm 0,4$$

Nous pouvons donc admettre :

$$\sigma = 2,1 \pm 0,4 \text{ barns.}$$

2. SECTION EFFICACE TOTALE. — Nous avons également calculé la section efficace totale pour des énergies incidentes des tritons comprises entre 0 et 3,5 MeV. La section efficace pour une énergie  $E_1$  du triton incident est donnée par la formule :

$$\sigma = \frac{dn \text{ (pour } E_1 < E < E_1 + dE_1)}{n \cdot N \cdot dx \text{ (pour } E_1 < E < E_1 + dE_1)}$$

où  $dn$  est le nombre de chocs se produisant entre  $E_1$  et  $E_1 + dE_1$ ;  $dx$  est le parcours correspondant à  $E_1$ ,  $E_1 + dE_1$ . Pour étudier la variation de la section efficace totale en fonction de l'énergie incidente, nous avons tracé la courbe de la section efficace en fonction de l'énergie incidente de 0,5 en 0,5 MeV (tableau I et figure 7).

TABLEAU I

$E$ MeV	$\sigma_{\text{barns}}$	$E$ MeV	$\sigma_{\text{barns}}$
0.5	$1.20 \pm 0.25$	2.5	$0.22 \pm 0.05$
1.0	$0.66 \pm 0.14$	3.0	$0.16 \pm 0.04$
1.5	$0.46 \pm 0.10$	3.5	$0.14 \pm 0.0$
2.0	$0.30 \pm 0.06$		

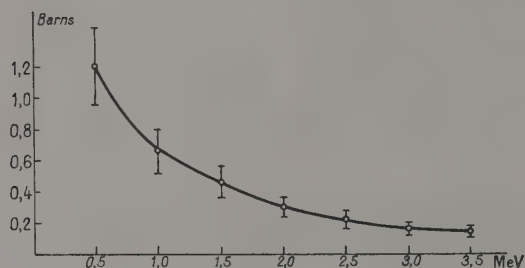


FIG. 7. — Section efficace totale.

La section efficace totale présente un maximum pour les faibles énergies et décroît régulièrement quand l'énergie augmente. D'autres auteurs, qui ont étudié les courbes des section efficaces totales  $p-t$  en fonction de l'énergie incidente des protons, trouvent un minimum de cette section efficace totale pour des protons incidents de 1,1 MeV et correspondant à la réaction :



Nous n'avons pas observé ce minimum, car notre courbe s'arrête à l'énergie de 3,5 MeV des tritons, ce qui correspond, dans le centre de gravité, à une énergie de  $\frac{3,5}{4} = 0,88 \text{ MeV}$ . Par contre les 1,1 MeV du proton dans le laboratoire correspondent à une énergie de  $E = \frac{3 \times 1,1}{4} = 0,83 \text{ MeV}$  dans le centre de gravité. Notre courbe s'arrête donc à l'énergie

pour laquelle la section efficace totale représente le minimum, ce qui explique que nous obtenons une courbe monotone.

3. DISTRIBUTION ANGULAIRE. — La section efficace différentielle est une fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  et de l'énergie incidente  $E_1$ . Or, la plaque chargée nous donne tous les chocs pour tous les angles et à toutes les énergies comprises entre l'énergie d'incidence maximum des tritons et 0 c'est-à-dire entre 3,5 MeV et 0. Pour étudier la distribution angulaire, nous avons partagé nos résultats entre trois zones d'énergies différentes :

- 1 —  $E_t$  comprise entre 0 et 0,9 MeV
- 2 —  $E_t$  comprise entre 0,9 et 1,9 MeV
- 3 —  $E_t$  comprise entre 1,9 et 3,5 MeV.

Les énergies moyennes correspondantes sont respectivement :

- 0,4 MeV  $\pm$  0,4 MeV  
1,4 MeV  $\pm$  0,5 MeV  
2,5 MeV  $\pm$  0,6 MeV.

Dans chacune de ces trois zones d'énergies, nous avons alors calculé les sections efficaces différentielles entre  $10^\circ$  et  $170^\circ$  dans le système du centre de gravité, en barns/stéradians (figure 8 et tableau II). L'erreur est due surtout à l'erreur statistique du nombre de chocs. Nous remarquons immédiatement que la distribution n'est pas isotrope étant donnée la forme des courbes. Celles-ci

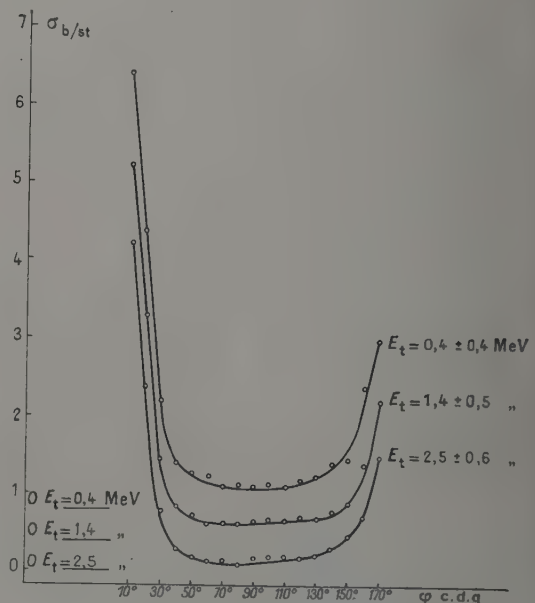


FIG. 8. — Sections efficaces différentielles.



TABLEAU II

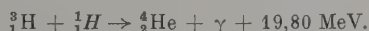
$E_T$ $0.4 \pm 0.4$ MeV		$E_T$ $1.4 \pm 0.5$ MeV		$E_T$ $2.5 \pm 0.6$ MeV	
$\varphi$ cdg	$\sigma$ b/stéradian	$\varphi$ cdg	$\sigma$ b/stéradian	$\varphi$ cdg	$\sigma$ b/stéradian
10	$5.60 \pm 1.30$	10	$4.80 \pm 1.10$	10	$4.20 \pm 0.95$
20	$3.60 \pm 0.90$	20	$2.90 \pm 0.80$	20	$2.40 \pm 0.60$
30	$1.42 \pm 0.28$	30	$1.06 \pm 0.20$	30	$0.80 \pm 0.20$
40	$0.62 \pm 0.13$	40	$0.45 \pm 0.10$	40	$0.32 \pm 0.07$
50	$0.48 \pm 0.10$	50	$0.38 \pm 0.10$	50	$0.20 \pm 0.04$
60	$0.45 \pm 0.10$	60	$0.24 \pm 0.05$	60	$0.17 \pm 0.04$
70	$0.36 \pm 0.08$	70	$0.26 \pm 0.06$	70	$0.19 \pm 0.04$
80	$0.38 \pm 0.08$	80	$0.25 \pm 0.05$	80	$0.16 \pm 0.04$
90	$0.36 \pm 0.08$	90	$0.27 \pm 0.05$	90	$0.20 \pm 0.04$
100	$0.39 \pm 0.08$	100	$0.30 \pm 0.07$	100	$0.20 \pm 0.04$
110	$0.38 \pm 0.08$	110	$0.29 \pm 0.06$	110	$0.22 \pm 0.05$
120	$0.42 \pm 0.10$	120	$0.33 \pm 0.07$	120	$0.23 \pm 0.05$
130	$0.46 \pm 0.10$	130	$0.31 \pm 0.06$	130	$0.24 \pm 0.05$
140	$0.62 \pm 0.13$	140	$0.40 \pm 0.08$	140	$0.28 \pm 0.06$
150	$0.68 \pm 0.14$	150	$0.50 \pm 0.10$	150	$0.38 \pm 0.08$
160	$1.60 \pm 0.55$	160	$1.02 \pm 0.40$	160	$0.76 \pm 0.30$
170	$2.20 \pm 1.05$	170	$1.80 \pm 0.80$	170	$1.48 \pm 0.70$

partent d'une maximum à  $10^\circ$ , décroissent régulièrement jusqu'à un minimum situé vers  $90^\circ$  puis croissent de nouveau régulièrement jusqu'à  $170^\circ$ . Notons tout de suite que ce sont les sections efficaces correspondant aux énergies de choc les plus faibles qui ont les valeurs les plus élevées. Ceci est bien en accord avec la théorie et avec notre courbe de section efficace totale qui est maximum pour les chocs se produisant à faible énergie. C'est également ce que l'on constate sur les autres courbes expérimentales de diffusion.

D'autre part, notre première courbe, correspondant à l'énergie moyenne de 2,5 MeV des tritons incidents, se place juste après la courbe de diffusion  $p$ - $t$  pour des protons de 0,990 MeV. On pouvait s'attendre à ce résultat puisque l'énergie des protons de 0,990 MeV dans le système du laboratoire correspond à une énergie de 0,740 MeV dans le système du centre de gravité, tandis que les tritons de 2,5 MeV correspondent dans le centre de gravité à une énergie de 0,62 MeV. Nos courbes complètent donc dans la région des faibles énergies, les courbes de diffusion  $p$ - $t$ . Les courbes de distribution pour les énergies moyennes de 2,5 et 1,4 MeV ne présentent pas de symétrie parfaite. Sur deux courbes, le minimum est déplacé vers  $70^\circ$ . Remarquons que les courbes de diffusion  $p$ - $t$  connues entre les angles de  $20^\circ$  et  $150^\circ$  et pour des valeurs de l'énergie des protons comprises entre 0,990 et 4,5 MeV ne présentent pas de symétrie parfaite. Mais au-dessous de  $20^\circ$  et au-dessus de  $150^\circ$  les sections efficaces différentielles ne sont pas connues pour la diffusion  $p$ - $t$ . La courbe correspondant aux tritons d'énergie moyenne de 0,4 MeV,

au contraire, présente une symétrie parfaite par rapport à  $90^\circ$ . Remarquons encore que l'étude des chocs au voisinage de l'énergie incidente nulle offre de grandes difficultés. Les particules de recul sont trop courtes pour être captées et étudiées par une méthode statistique. La plaque chargée est donc la seule méthode capable de mettre en évidence les résultats à ces faibles énergies, car elle seule permet de mesurer ces faibles reculs.

4. RÉACTION DE COMPÉTITION. — En dehors de la réaction déjà signalée page 342, un certain nombre de tritons donnent des interactions inélastiques avec les protons pour former un noyau d'hélium, c'est-à-dire une particule  $\alpha$  suivant la réaction :



La faible section efficace comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  barns est négligeable par rapport à la section efficace de la diffusion. La probabilité d'absorption des tritons par les protons est donc très faible et n'influe pas sur nos résultats.

**Conclusion.** — Ce travail nous a donné tout d'abord des renseignements généraux importants concernant la méthode de la plaque chargée pour l'étude des réactions.

Nous avons, en effet, pu estimer les erreurs commises dans le dépouillement des plaques en étudiant la variation de la position du plan du choc par rapport à l'observateur. D'autre part, la facilité relative avec laquelle on trouve les chocs élastiques triton-proton et la précision de 2 % avec laquelle on peut les identifier, nous permet de les

utiliser comme réaction témoin pour la détermination des sections efficaces de désintégration des autres éléments contenus dans la plaque.

De plus, les calculs de chocs relativement simples dans le cas des chocs triton-proton, nous indiquent qu'en général, les erreurs admises dans les mesures sont largement surestimées. Dans tous nos calculs, les valeurs moyennes de nos mesures sont vérifiées avec une marge assez grande.

Cependant, l'intérêt essentiel de notre travail a été de pouvoir calculer les différentes sections efficaces de diffusion et de tracer les courbes expérimentales correspondantes.

Remarquons que c'est la première fois que l'interaction élastique entre le proton et le triton a été étudiée en envoyant un faisceau de tritons sur une cible d'hydrogène.

Nous avons ainsi calculé la section efficace totale moyenne. Nous avons trouvé :

$$\sigma = 2,1 \pm 0,4 \text{ barns.}$$

Jusqu'à présent, cette section efficace n'avait jamais été déterminée directement et était calculée par une intégration des sections efficaces différentielles. Nous avons également calculé la section efficace totale pour différentes valeurs de l'énergie du triton incident et la courbe des variations de celles-ci en fonction de l'énergie.

Enfin, nous avons déterminé les sections efficaces différentielles pour différentes valeurs de l'énergie et à différents angles. Nous avons tracé les courbes de distribution angulaire pour trois régions d'énergies différentes entre les angles de  $10^\circ$  et  $170^\circ$  dans le système du centre de gravité. Nous avons étendu la courbe expérimentale de  $10^\circ$  du côté des petits

angles et de  $20^\circ$  du côté des grands angles. Nous avons ainsi pu vérifier la cohérence entre nos résultats et ceux des distributions  $p-t$  entre  $20^\circ$  et  $150^\circ$  et vérifier que cette distribution n'est pas isotrope. Nous avons de plus complété le tableau des courbes de distributions angulaires proton-triton dans la région des basses énergies.

Manuscrit reçu le 1<sup>er</sup> mars 1957.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Corpusculaire de la Faculté des Sciences de Strasbourg, dirigé par M. le Pr P. Cuer, grâce à l'aide matérielle du Commissariat à l'Énergie Atomique.

Je remercie vivement M. le Pr P. Cuer de m'avoir permis de réaliser ce travail, et pour les nombreux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer tout au long du développement de celui-ci.

Je remercie également M. le Pr Gorodetzky, Directeur de l'Institut de Recherches Nucléaires, d'avoir mis à notre disposition l'accélérateur Cockroft-Walton de son laboratoire.

Je remercie aussi M<sup>me</sup> D. Magnac-Valette d'avoir généreusement mis à ma disposition l'appareil expérimental mis au point par elle pour l'étude des plaques chargées et de m'avoir guidé au long de son travail.

J'exprime ma très vive gratitude à M. le Pr Pluvinauge pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mes travaux.

Je tiens également à remercier M. J. J. Jung, M. R. Bilwes et M. Paskievici pour les discussions intéressantes que j'ai pu avoir avec eux.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] HEMMENDINGER (A.), JARVIS (G. A.) et TASCH (R. F.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1137. CLAASSEN (R. S.) et BROWN (R. J. S.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 589.
- [2] ENNIS (M. E.) et HEMMENDINGER (A.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 772.
- [3] Thèse Magnac, Strasbourg, 6 mai 1956. En cours de publication. CUER (P.) et MAGNAC-VALETTE (D.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 23-25. CUER (P.) et MAGNAC-VALETTE (D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1049. CUER (P.) et MAGNAC-VALETTE (D.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 15-16. S. CUER (P.), MAGNAC-VALETTE (D.) et BAUMANN (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 1880-1882.
- [4] CUER (P.) et JUNG (J. J.), *Sc. et Ind. Phot.*, 2<sup>e</sup> série, XII, 401.



## EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

GROUPES FINIS DE SYMÉTRIE  
ET RECHERCHE DE SOLUTIONS DE L'ÉQUATION DE SCHRODINGERPar LOUIS MARIOT,  
Faculté des Sciences, Dijon.

## CHAPITRE I

## Groupes finis de la cristallographie

**1. Introduction.** — De nombreux ouvrages [1], [2], [3], [4], [5], [6], [9], [10] ont étudié la théorie des groupes et leurs applications aux problèmes physiques. — Nous ne reviendrons donc pas sur les notions fondamentales (groupe, sous-groupe invariant, groupes isomorphes, classes, etc...) ; d'autre part, nous occupant uniquement des groupes finis de la cristallographie, nous renvoyons aux ouvrages fondamentaux [7], [8], [9], [13], [14], [19], [20] pour leur étude, la terminologie et les symboles employés.

Cependant, la notion de représentation d'un groupe fini étant fondamentale pour la suite de l'exposé, nous en rappellerons les propriétés essentielles.

**2. Représentation d'un groupe** [1], [2], [3], [4], [5], [6]. — Soient  $A, B, C, \dots R, S, \dots$  les éléments d'un groupe  $G$ . Associons à chaque élément  $R$  de  $G$  une matrice carrée  $n \times n$   $D(R)$  telle que :

$$D(R) \cdot D(S) = D(RS). \quad (1)$$

**DÉFINITION :** Le groupe de matrices  $D(R)$  est une représentation de dimension  $n$  du groupe  $G$ .

**REMARQUES :** a)  $R \neq S$  n'implique pas obligatoirement  $D(R) \neq D(S)$  ;

b) les matrices  $D(R)$  ne sont pas obligatoirement régulières ;

c)  $D(R) \equiv 0$  ou  $D(R) \equiv 1$  sont des représentations triviales de  $G$  ;

d) le groupe des matrices  $D(R)$  est isomorphe de  $G$ .

**Représentations équivalentes.** — Soit  $P$  une matrice régulière  $n \times n$ , la matrice  $P^{-1}AP$  est dite équivalente à la matrice  $A$  et la représentation  $D(P^{-1}RP)$  est équivalente à la représentation  $D(R)$  du groupe  $G$ .

**3. Réductibilité.** — Supposons que le groupe  $G$  d'éléments  $A, B, C, \dots$  admette la représentation  $D(A), D(B), D(C), \dots$  S'il est possible de trouver une matrice  $Q$  régulière, telle que toutes les matrices  $Q^{-1}DQ$

transformées des matrices  $D$  par la matrice  $Q$  soient de la forme :

$$\begin{pmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix}$$

où  $D_1$  est une matrice carrée  $m \times m$ , et  $D_2$  une matrice carrée  $(n-m) \times (n-m)$ , la représentation  $D$  est dite *réductible* en  $D_1$  et  $D_2$ . On écrit :

$$Q^{-1}DQ = D_1 \dot{+} D_2.$$

Les représentations  $D_1$  et  $D_2$  peuvent être à leur tour réduites et finalement on peut aboutir à :

$$\Gamma = n_1 \Gamma_1 \dot{+} n_2 \Gamma_2 \dot{+} n_3 \Gamma_3 \dot{+} \dots \dot{+} n_r \Gamma_r. \quad (2)$$

La représentation  $\Gamma$  équivalente à la représentation  $D$  sera dite *représentation complètement réduite*, les représentations  $\Gamma_r$  étant les représentations irréductibles du groupe  $G$ .

**REMARQUE :** Très souvent, à cause des applications pratiques, on dit qu'une représentation irréductible  $\Gamma_r$  de dimension  $k$  est  $k$  fois dégénérée. D'autre part il est bien évident qu'il faut démontrer la commutativité du signe  $\dot{+}$  pour que la formule (2) ait un sens. On peut alors démontrer [2], [3], [10] les trois théorèmes suivants très importants :

**Théorème I :** Toute représentation d'un groupe fini est équivalente à une représentation unitaire.

Soit le groupe fini d'éléments  $s_1, s_2, \dots$  d'ordre  $g$  et les matrices  $D(s_i)$  d'une représentation. On forme la matrice hermitique  $F = \sum_{i=1}^g D(s_i) \cdot D(s_i)^*$ ,  $F$  est diagonalisable par une matrice unitaire  $U$  et devient  $\Lambda = U F U^{-1}$  ; on forme  $\Lambda^{-1/2} U$  et on démontre que  $H(s) = \Lambda^{-1/2} U \cdot D(s) \cdot (\Lambda^{-1/2} U)^{-1}$  transformée de  $D(s)$  par  $\Lambda^{-1/2} U$  est unitaire.

**Théorème II :** Toute matrice  $C$  commutant avec toutes les matrices, représentations irréductibles d'un groupe fini, est scalaire.

**Théorème III (de Schur) :** Si  $\Gamma_1 = D_1(R)$  et  $\Gamma_2 = D_2(R)$  sont deux représentations irréductibles de dimensions respectives  $m$  et  $n$  d'un groupe fini  $G$ , et s'il existe une matrice  $X(m \times n)$  telle que :  $X \cdot D_2(R) = D_1(R) \cdot X$  pour tout élément  $R$  de  $G$ , soit :

1°  $X$  est la matrice nulle ( $m \times n$ ) ;

2°  $X$  est carrée ( $m = n$ ), non singulière et la représentation  $\Gamma_2$  est équivalente à la représentation  $\Gamma_1$ .

4. **Caractères d'une représentation d'un groupe fini  $G$ .** — Soit  $D(R)$  le groupe des matrices représentation du groupe  $G$ .

**DÉFINITION :** Les nombres exprimant la trace des matrices  $D(R)$  sont appelés les *caractères* de la représentation  $D(R)$ .

En s'appuyant sur la propriété  $\text{trace}(AB) = \text{trace}(BA)$ , il est immédiat que :

a) Deux matrices équivalentes ont des traces égales ; donc deux représentations équivalentes d'un groupe ont des caractères identiques.

b) Tous les éléments d'une classe donnée d'un groupe ont mêmes caractères.

c) Le caractère de la représentation de l'élément unité  $E$  est égal à la dimension de la représentation.

**A. CAS DES REPRÉSENTATIONS IRREDUCTIBLES.** — Considérons un groupe fini  $G$  d'ordre  $g$  comprenant  $p$  classes  $\mathcal{C}_1 = E, \mathcal{C}_2, \dots, \mathcal{C}_i, \dots, \mathcal{C}_p$ . On peut établir les règles suivantes :

**Règle 1 :** Le nombre de représentations irréductibles d'un groupe fini est égal au nombre de classes du groupe.

**Règle 2 :** La somme des carrés des dimensions  $l_i$  des représentations irréductibles d'un groupe est égale à l'ordre du groupe  $\sum l_i^2 = g$ .

**Règle 3 :** Les caractères associés à deux représentations irréductibles non équivalentes satisfont la relation d'orthogonalité  $\sum_R \chi(R) \cdot \chi'(R) = 0 \text{ } \gamma \neq \gamma'$ .

**Règle 4 :** La somme des carrés des caractères d'une représentation irréductible d'un groupe est égale à l'ordre du groupe  $\sum_R [\chi(R)]^2 = g$ .

Ces règles et la notion de fonction de classe, que nous laisserons de côté ici, permettent de construire le tableau des caractères des représentations irréductibles d'un groupe fini donné. — Ces tableaux se trouvent dans les livres spécialisés, mais malheureusement les symbolismes employés varient avec les auteurs. Le symbolisme suivant est fréquemment employé à propos des groupes finis cristallographiques : [18], [20].

a) *Représentations irréductibles de degré un ou non dégénérées.* —  $A$  et  $B$  distinguent les représentations irréductibles qui sont respectivement symétriques ou antisymétriques par rapport à l'opération  $C_n$  dans les groupes  $C_n$  et  $D_n$ , ou par rapport à l'opération correspondante dans les groupes isomorphiques avec  $D_n$ .

Les indices 1 et 2 utilisés avec  $A$  et  $B$  désignent les représentations irréductibles qui sont symétriques ou antisymétriques par rapport à l'une des rotations d'ordre 2 par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe principal dans les groupes  $D_n$  ou l'analogue (plan vertical  $\sigma_v$ ) dans un groupe tel que  $C_{nv}$  isomorphe avec  $D_n$ .

S'il existe un centre d'inversion (groupes  $D_{nh}$  par exemple) les représentations irréductibles symétriques

ou antisymétriques par rapport à l'inversion  $i$  seront affectées en outre de l'indice  $g$  ou de l'indice  $u$ .

b) *Représentations irréductibles de degré 2, 3, ...* les lettres  $E$  (degré 2),  $F$  (degré 3), etc... sont utilisées.

**B. CAS D'UNE REPRÉSENTATION COMPLÈTEMENT RÉDUITE.** — Si  $R$  est un élément de  $G$ , et  $\chi_R$  le caractère d'une représentation complètement réduite, on a :

$$\chi_R = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \chi_{\gamma}^R \quad (3)$$

$\chi_{\gamma}^R$  étant le caractère de la représentation irréductible  $\Gamma_{\gamma}$  pour l'opération  $R$  et  $n_{\gamma}$  le nombre de fois que la représentation irréductible apparaît dans la représentation complètement réduite.

Les  $\chi_{\gamma}^R$  étant donnés par la table des caractères du groupe, si l'on sait déterminer  $\chi_R$  on peut en tirer les valeurs de  $n$  en résolvant les équations (3) et l'on trouve :

$$n_{\gamma} = \frac{1}{g} \sum_R \chi_R^* \chi_{\gamma}^R$$

Comme les caractères des éléments d'une même classe sont identiques, on peut encore écrire :

$$n_{\gamma} = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j^* \chi_{\gamma}^j \quad (4)$$

on somme ici sur les classes du groupe,  $g_j$  désignant le nombre d'éléments de la classe  $\mathcal{C}_j$ .

## CHAPITRE II

### Étude classique des petites vibrations moléculaires

[9], [11], [12].

5. **Hypothèses de départ.** — Nous considérons la molécule comme un ensemble de  $N$  points ( $N$  atomes) entre lesquels s'exercent des forces d'interaction. Une telle molécule peut se déplacer en bloc (translation et rotation) et subir des déformations internes (vibrations). En utilisant un système de coordonnées dit système propre, on démontre qu'on peut en première approximation étudier séparément les mouvements de translation, de rotation et de vibration. — L'objet de ce chapitre est l'étude des mouvements de vibration d'une molécule qui permettent d'expliquer les spectres infra-rouge et Raman.

Précisons la notion de système propre : c'est un système  $R(\text{Oxyz})$  lié à la molécule en équilibre, il sera donc animé d'un mouvement de translation-rotation par rapport à des axes fixes, d'autre part, 6 conditions sont nécessaires pour lier  $R$  à la molécule en équilibre. Ces conditions se scindent en :

a) 3 conditions exprimant que l'origine  $R$  est le centre de gravité de la molécule en équilibre ;

b) 3 conditions exprimant la nullité du moment cinétique par rapport à  $R$  de la molécule en équilibre.

Soient alors  $x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha}$  les coordonnées par rapport à  $R$  du  $\alpha^{\text{e}}$  atome à un instant donné et  $a_{\alpha}, b_{\alpha}, c_{\alpha}$  les coordonnées par rapport à  $R$  du même atome à l'équilibre. Posons :

$$\Delta x_{\alpha} = x_{\alpha} - a_{\alpha} \quad \Delta y_{\alpha} = y_{\alpha} - b_{\alpha} \quad \Delta z_{\alpha} = z_{\alpha} - c_{\alpha}$$



Ces  $3N$  variables sont liées par les 6 conditions précédentes. Donc, une molécule (non linéaire) à  $N$  atomes aura  $3N-6$  degrés de liberté de vibration.

## 6. Équations des petites vibrations en mécanique classique [15], [10], [9].

1° L'énergie cinétique  $T$  de vibration est égale à :

$$2T = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[ \left( \frac{d}{dt} \Delta x_{\alpha} \right)^2 + \left( \frac{d}{dt} \Delta y_{\alpha} \right)^2 + \left( \frac{d}{dt} \Delta z_{\alpha} \right)^2 \right]$$

$m_{\alpha}$  étant la masse du  $\alpha^{\text{e}}$  atome. Il est commode d'utiliser les déplacements réduits :

$$q_1 = \sqrt{m_1} \cdot \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \cdot \Delta y_1, \\ q_3 = \sqrt{m_1} \cdot \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \cdot \Delta x_2, \dots$$

et d'écrire :

$$2T = \sum_{i=1}^N (\dot{q}_i)^2. \quad (5)$$

L'énergie potentielle de vibration est fonction des  $q_i$ , et l'on peut écrire :

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots$$

En prenant le potentiel à l'équilibre (stable évidemment) comme potentiel nul

$$V_0 = 0 \quad \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0.$$

En première approximation (cas des petites vibrations) on a :

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad f_{ij} = f_{ji} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (6)$$

$2V$  est une forme quadratique des  $q_i$  que nous supposons toujours définie positive. Bien que les  $3N$  variables  $q_i$  ne soient pas indépendantes, il est facile de montrer qu'on peut appliquer les équations de Lagrange qui conduisent à :

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N. \quad (7)$$

$3N$  équations différentielles simultanées.

## 7. Résolution du système précédent.

1° UTILISATION DES COORDONNÉES NORMALES [9], [17], [18]. — Effectuons la transformation orthogonale  $q_i = \sum_{k=1}^{3N} l_{ik} Q_k$  telle que la matrice de termes  $f_{ij}$  soit diagonalisée :

$$2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k (Q_k)^2$$

$\lambda_k$  étant les valeurs propres de la matrice  $(f_{ij})$  solutions de l'équation séculaire :

$$\det |\lambda \cdot \delta_{ij} - f_{ij}| = 0 \quad (8)$$

$2V$  étant définie positive, les  $\lambda_k$  sont positifs ou nuls. A chaque valeur propre  $\lambda_k$  correspondent les  $3N$  coefficients  $l_{ik}$  déterminés à une constante près par :

$$\sum_k (\lambda_i \delta_{ik} - f_{ik}) l_{ik} = 0.$$

Donc, en utilisant les coordonnées  $Q_k$  dites coordonnées normales il vient  $2V = \sum \lambda_k (Q_k)^2$ ,  $2T = \sum (\dot{Q}_k)^2$  et les  $3N$  équations (7) s'écrivent :

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 3N. \quad (9)$$

D'où

$$Q_k = A_k \cos(\lambda_k^{1/2} t + \varepsilon_k) \quad \text{et} : \\ q_i = \sum_k l_{ik} A_k \cos(\lambda_k^{1/2} t + \varepsilon_k) \quad (10)$$

est la solution générale du système (7).

2° MODES DE VIBRATION NORMAUX. — Si tous les  $\lambda_k$  sont nuls sauf un, par exemple  $\lambda_1$ , tous les atomes de la molécule ont un mouvement harmonique de fréquence  $\nu_1 = \frac{\sqrt{\lambda_1}}{2\pi}$  la phase étant la même pour tous les atomes tandis que les amplitudes diffèrent grâce aux facteurs  $l_{ik}$ . Dans un tel cas particulier, le mouvement est appelé un mode normal de vibration.

3° EXAMEN DES SPECTRES DE VALEURS PROPRES  $\lambda_k$ . — On démontre effectivement que 6 valeurs  $\lambda_k$  sont nulles : 6 modes normaux sont des translations et des rotations de la molécule, ce qui résulte du fait que nous avons considéré les  $3N$  variables  $q_i$  alors qu'il n'y a que  $3N-6$  degrés de liberté de vibration. Si  $\lambda_k$  est racine  $n^{\text{e}}$  de l'équation séculaire (8), la valeur  $\lambda_k$  est dite  $n$  fois dégénérée et il lui correspond  $n$  modes normaux de vibration dits dégénérés.

Puisqu'il n'y a que  $3N-6$  degrés de liberté de vibration, il est intéressant d'utiliser seulement  $3N-6$  coordonnées  $W_i$  dites coordonnées internes. — On aura ainsi à résoudre une équation séculaire d'ordre  $3N-6$  au lieu d'ordre  $3N$ .

4° COORDONNÉES INTERNES [18]. — Elles décrivent la configuration interne de la molécule sans se soucier de sa position dans l'espace. Par exemple, dans la molécule  $H_2O$  ( $3N-6=3$ ) ce seront les variations de  $r_1$  et  $r_2$ , distances interatomiques et la variation de l'angle  $\Phi$  des directions de valence, à partir de la position d'équilibre de la molécule. Ces coordonnées seront pratiques pour expliciter  $2V$  mais incommodes pour exprimer  $2T$ . Néanmoins, les vibrations étant petites

$$2T = \sum_{t,t'=1}^{3N-6} G_{tt'} W_t W_{t'} \quad t, t' = 1, 2, \dots, (3N-6)$$

$G_{tt'}$  étant une matrice déterminée par la géométrie de la molécule, tandis que

$$2V = \sum_{t,t'=1}^{3N-6} F_{tt'} W_t W_{t'} \quad F_{tt'}$$

étant des coefficients de Hooke.

On aboutit à l'équation séculaire :

$$\det |\lambda \cdot G_{tt'} - F_{tt'}| = 0. \quad (11)$$

5° Quelles que soient les coordonnées employées, il faut finalement résoudre numériquement une équation séculaire ; dès que  $N$  est un peu élevé elle est pénible. — Nous allons montrer que des considérations de symétrie permettent de factoriser le déterminant séculaire en déterminants de degré moindre. Avant d'établir le théorème fondamental de cette étude, il nous faut

revenir sur la représentation du groupe associé à la molécule considérée.

**8. Symétrie de  $T$  et  $V$ .** — Pour trouver le groupe de symétrie  $G$  d'une molécule, on considère seulement sa forme à l'état d'équilibre. — Si la molécule subit une petite déformation, cette déformation sera représentée par les composantes  $\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, N$ ) des déplacements des atomes de la molécule, à partir de leurs positions d'équilibre. — Sous l'influence d'une opération  $R$  appartenant à  $G$ , la molécule déformée évolue vers une nouvelle configuration, mais l'opération  $R$  conserve inchangées les distances et angles interatomiques. D'où :

**Théorème :** L'énergie cinétique et l'énergie potentielle de vibration d'une molécule sont des invariants par rapport à toute opération  $R$  du groupe  $G$  de symétrie de la molécule.

**9. Représentation de l'opération  $R$**  [16], [18]. — Au lieu de regarder l'opération  $R$  comme échangeant les atomes équivalents de la molécule, il est plus intéressant de regarder les atomes comme immobiles et de considérer l'opération  $R$  comme échangeant et transformant les déplacements des atomes équivalents.

Alors l'effet d'une opération  $R$  sur la molécule déformée peut être représenté analytiquement par une transformation linéaire liant les nouvelles valeurs  $\Delta x'_\alpha, \Delta y'_\alpha, \Delta z'_\alpha$  aux anciennes valeurs  $\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha$ . Si l'on utilise les coordonnées réduites :

$$q'_i = \sum_j R_{ij} q_j \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (12)$$

Le groupe des matrices  $D(R)$  d'éléments  $R_{ij}$  est une représentation d'ordre  $3N$  du groupe  $G$ .

**10. Détermination du caractère  $\chi(R)$**  [18]. — L'usage des coordonnées  $\Delta x_\alpha, \dots, q_i$  ou de toutes autres coordonnées importe peu, puisque toutes les représentations équivalentes ont même caractère. — Soit  $\xi'_i = \sum_j R_{ij} \xi_j$  une représentation analytique de l'opération  $R$ , alors  $\chi_R = \sum_i R_{ii}$ .

Si l'opération  $R$  substitue l'atome 1 à l'atome 2 dans la molécule en équilibre, la même opération appliquée à la molécule déformée remplace le déplacement de l'atome 1 par le déplacement de l'atome 2. — Dans la transformation  $\xi'_i = \sum_j R_{ij} \xi_j$  les nouvelles coordonnées  $\xi'_i$  seront pour l'atome 1 uniquement fonction de coordonnées  $\xi_j$  de l'atome 2, donc  $R_{ii} = 0$  pour tous les  $i$  se rapportant à l'atome 1. — Par contre, si l'opération  $R$  conserve l'atome  $\alpha$  invariant, les  $R_{ii}$  se rapportant à cet atome seront non nuls et faciles à déterminer pour les opérations des différents groupes cristallographiques.

**Exemples :** a) Soit ci-contre le schéma de la molécule d'éthylène : Considérons l'opération  $C_2$  rotation autour de l'axe binaire  $C_2$ . Seuls les atomes 2 et 5 sont invariants et pour l'atome 2 il vient :

$$\begin{aligned} \Delta x'_2 &= -\Delta x_2, & \Delta y'_2 &= -\Delta y_2, & \Delta z'_2 &= +\Delta z_2 \\ \chi_R &= 2(-1 - 1 + 1) = -2. \end{aligned}$$

b) Rotation d'ordre  $2\pi k/n$  autour d'un atome 0 :

$$\begin{aligned} \Delta x &= OP \cdot \cos \alpha & \Delta x' &= OP \cdot \cos (\alpha + 2\pi k/n) \\ \Delta y &= OP \cdot \sin \alpha & \Delta y' &= OP \cdot \sin (\alpha + 2\pi k/n) \\ \Delta z &= \Delta z \end{aligned}$$

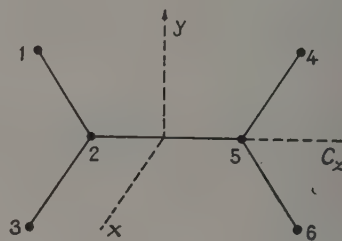


FIG. 1.

d'où

$$\begin{aligned} \Delta x' &= \Delta x \cdot \cos 2\pi k/n - \Delta y \cdot \sin 2\pi k/n \\ \Delta y' &= \Delta x \cdot \sin 2\pi k/n + \Delta y \cdot \cos 2\pi k/n \\ \Delta z' &= \Delta z \end{aligned}$$

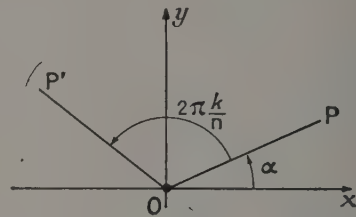


FIG. 2.

et :

$$\chi_R \text{ (relatif à l'atome 0)} = 1 + 2 \cos 2\pi k/n.$$

**11. Représentation normale de  $R$ .** — DÉFINITION : Si les coordonnées utilisées sont normales, la représentation analytique correspondante est dite normale.

**Théorème :** La représentation normale est complètement réduite, si les cas de dégénérescence ne sont pas accidentels (dus à des conditions initiales particulières).

Supposons qu'une transformation normale représentant l'opération  $R$ , transforme  $Q_k, Q_l$ , de valeurs propres respectives  $\lambda_k$  et  $\lambda_l$ , en  $Q'_k, Q'_l$  telles que :

$$\begin{aligned} Q'_k &= aQ_k + bQ_l & 2T &= \Sigma (\dot{Q}_j)^2 \\ Q'_l &= cQ_k + dQ_l & 2V &= \Sigma \lambda_j (Q_j)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

les autres coordonnées restant constantes.

Imaginons une déformation particulière de la molécule telle que :  $Q_j = \dot{Q}_j = 0$  pour  $j \neq k, Q_k = \dot{Q}_k = 1$ . Nous avons alors  $2T = 1$  et  $2V = \lambda_k$ . Après l'opération  $R$ ,  $2T$  et  $2V$  deviennent  $2T = a^2 + c^2$ ,  $2V = a^2 \lambda_k + c^2 \lambda_l$ . Mais  $2T$  et  $2V$  étant invariants par rapport à l'opération  $R$ , il vient :

$$a^2 + c^2 = 1 \quad a^2 \lambda_k + c^2 \lambda_l = \lambda_k.$$

Ces 2 relations ne seront compatibles que si :

$$a) \quad \lambda_k \neq \lambda_l \quad c^2 = 0, \quad a^2 = 1$$



alors  $Q_k = \pm Q_k, \quad Q_l = dQ_l$

ou

$$b) \quad \lambda_k = \lambda_l.$$

Donc, toute coordonnée normale non dégénérée sera une base d'une représentation unidimensionnelle donc irréductible ; les coordonnées  $d$ -fois dégénérées formeront une base  $d$ -dimensionnelle irréductible, si la dégénérescence n'est pas accidentelle.

L'application de la formule (4) donnera alors le nombre de coordonnées normales non dégénérées, le nombre de paires de coordonnées doublement dégénérées, le nombre de triplets de coordonnées triplement dégénérées, etc...

Donnons l'exemple de la molécule  $\text{NH}_3$  de groupe  $C_{3v}$  ; on trouve  $\kappa_E = 12, \kappa_{C_3} = 0, \kappa_{\sigma_v} = 2$ , la table des caractères est :

	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$\kappa_{A_1}$	1	1	1	et $g = 6$
$\kappa_{A_2}$	1	1	-1	$g_E = 1, \quad g_{C_3} = 2, \quad g_{\sigma_v} = 3$
$\kappa_E$	2	-1	0	

$$n_\gamma = 1/6 [g_E \kappa_E^2 + g_{C_3} \kappa_{C_3}^2 + g_{\sigma_v} \kappa_{\sigma_v}^2]$$

ou

$$n_\gamma = 1/6 (12 \kappa_E^2 + 6 \kappa_{\sigma_v}^2)$$

ce qui donne :

$$n_{A_1} = 3, \quad n_{A_2} = 1, \quad n_E = 4.$$

Nous aurons 3 coordonnées normales non dégénérées (entièrement symétriques) 1 coordonnée normale non dégénérée de type  $A_2$  et 4 paires de coordonnées normales doublement dégénérées :  $\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E$ . Il faut retirer 3 coordonnées de translation ( $1E, 1A_1$ ) et 3 coordonnées de rotation ( $1E, 1A_2$ ) pour obtenir les coordonnées de vibration ( $2A_1, 2E$  soit 6 coordonnées).

Nous allons esquisser une méthode analogue pour classer les coordonnées internes et déterminer les types de coordonnées de vibration.

**12. Classement des coordonnées internes** [18]. — Nous traiterons simplement deux exemples :

a) CAS DE LA MOLECULE  $\text{H}_2\text{O}$  DE GROUPE  $C_{2v}$ . — Les 3 coordonnées internes utilisées sont :

$$r_1 = \Delta(r_{13}), \quad r_2 = \Delta(r_{23}), \quad \alpha = \Delta\Phi$$

tandis que la table des caractères du groupe  $C_{2v}$  est :

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\kappa_{A_1}$	1	1	1	1
$\kappa_{A_2}$	1	1	-1	-1
$\kappa_{B_1}$	1	-1	1	-1
$\kappa_{B_2}$	1	-1	-1	1

Déterminons les différents  $\kappa$  :

$E$ conserve $r_1, r_2, \alpha$ donc	$\kappa_E = 3$
$C_2$ change $r_1$ en $r_2$ mais conserve $\alpha$	$\kappa_{C_2} = 1$
$\sigma_v$ conserve $r_1, r_2, \alpha$	$\kappa_{\sigma_v} = 3$
$\sigma'_v$ change $r_1$ en $r_2$ mais conserve $\alpha$	$\kappa_{\sigma'_v} = 1$

La formule (4) s'écrit :

$$n_\gamma = 1/4 (3 \kappa_E^2 + \kappa_{C_2}^2 + 3 \kappa_{\sigma_v}^2 + \kappa_{\sigma'_v}^2)$$

d'où :

$$n_{A_1} = 2, \quad n_{A_2} = 0, \quad n_{B_1} = 1, \quad n_{B_2} = 0.$$

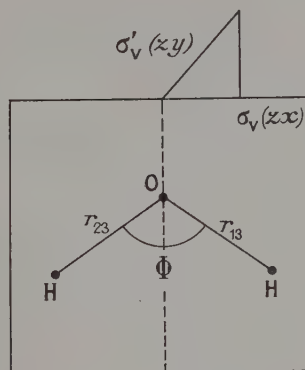


FIG. 3.

Les 3 coordonnées internes de  $\text{H}_2\text{O}$  se décomposent en 2 coordonnées non dégénérées de type  $A_1$  et en une coordonnée de type  $B_1$ .

b) CAS DE LA MOLECULE  $\text{NH}_3$  DE GROUPE  $C_{3v}$ . — Les 6 coordonnées internes utilisées sont :

$$\begin{aligned} r_1 &= \Delta r_{01}, & r_2 &= \Delta r_{02}, & r_3 &= \Delta r_{03}, \\ \alpha_1 &= \Delta \Phi_{23}, & \alpha_2 &= \Delta \Phi_{31}, & \alpha_3 &= \Delta \Phi_{12} \end{aligned}$$

la table des caractères du groupe  $C_{3v}$  étant donnée au § 11.

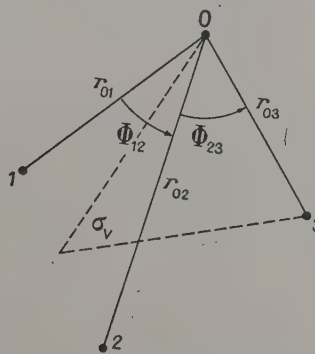


FIG. 4.

Déterminons les différents  $\kappa$  :

$E$ conserve les 6 coordonnées internes	$\kappa_E = 6$
$C_3$ les échanges toutes	$\kappa_{C_3} = 0$
$\sigma_v$ conserve $r_3$ et $\alpha_3$	$\kappa_{\sigma_v} = 2$

La formule (4) s'écrit :

$$n_\gamma = 1/6 (6 \kappa_E^2 + 6 \kappa_{\sigma_v}^2)$$

et il vient

$$n_{A_1} = 2, \quad n_{A_2} = 0, \quad n_E = 2.$$

Nous trouvons en accord avec les résultats du paragraphe précédent 2 coordonnées non dégénérées de type  $A_1$  et 2 groupes de coordonnées doublement dégénérées ( $\Gamma = 2A_1 + 2E$ ).

**13. Factorisation de l'équation séculaire** [18], [16]. — Rappelons que nous pouvons considérer l'équation séculaire (8)  $\det |\lambda \delta_{ij} - f_{ij}| = 0$  de degré  $3N$  ou bien l'équation séculaire de degré  $3N-6$   $\det |G_{ij} - \lambda F_{ij}| = 0$  utilisant les coordonnées internes. Dans l'un et l'autre cas il nous faudra utiliser des coordonnées dites symétriques que nous allons définir :

**DÉFINITION :** Les coordonnées symétriques [22] [23], [24], [25], [26] sont des combinaisons linéaires de coordonnées réduites ou de coordonnées internes telles que :

a) Elles forment une base d'une représentation unitaire complètement réduite du groupe  $G$ .

b) S'il y a plusieurs ensembles de coordonnées appartenant à la même représentation irréductible, tous ces ensembles doivent être transformés de la même manière par toute opération du groupe de symétrie.

**THÉORÈME :** Si les coordonnées symétriques sont utilisées, l'équation séculaire est factorisée. — Il y aura  $d_\gamma$  facteurs égaux correspondant à chaque représentation irréductible  $\Gamma_\gamma$  de dégénérescence  $d_\gamma$ . — Le degré d'un facteur est le nombre de fois que la représentation irréductible correspondante apparaît dans la représentation complètement réduite.

Appelons  $S_i$  les coordonnées symétriques utilisées. Les  $3N-6$  coordonnées  $S_i$  forment une matrice colonne tandis que l'ensemble des coefficients  $F_{ij}$ , constituent une matrice carrée  $F$  d'ordre  $3N-6$ . On peut alors écrire :  $2V = S^\dagger F S$ ,  $S^\dagger$  étant la matrice adjointe de  $S$ .

Supposons la molécule soumise à une opération  $R$  telle que la matrice  $S$  devienne la matrice  $S'$  :  $S' = RS$ . —  $R$  est une matrice carrée et d'après la définition des coordonnées symétriques,  $R$  est formée de blocs diagonaux  $R_\gamma$ , le bloc  $R_\gamma$  correspondant à la représentation irréductible  $\Gamma_\gamma$  étant répété autant de fois que  $\Gamma_\gamma$  est répété dans la représentation complètement réduite. Pour être clair, choisissons un exemple qui ne nuira pas à la généralité de la démonstration :

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 0, \quad n_3 = 0, \quad n_4 = 2$$

$$R = \begin{vmatrix} R^1 & 0 & 0 \\ 0 & R^4 & 0 \\ 0 & 0 & R^4 \end{vmatrix}.$$

Or,  $2V$  devient par l'opération  $R$ ,  $R(2V) = 2V$  par suite de l'invariance de  $V$  par rapport aux opérations  $R$  et :

$$R(2V) = S'^\dagger F S' = S^\dagger R^\dagger F R S = 2V = S^\dagger F S$$

d'où

$$R^\dagger F R = F \quad \text{et} \quad R R^\dagger F R = R F$$

$R$  étant unitaire par hypothèse  $R^\dagger R = E$  et :

$$R F = F R. \quad (14)$$

Décomposons la matrice  $F$  en blocs tels qu'un bloc

contienne des composantes  $F_{ij}$ , associées à un ensemble dégénéré donné de coordonnées symétriques :

$$F = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{vmatrix}.$$

Développons (14) :

$$FR = \begin{vmatrix} F_{11} R^1 & F_{12} R^4 & F_{13} R^4 \\ F_{21} R^1 & F_{22} R^4 & F_{23} R^4 \\ F_{31} R^1 & F_{32} R^4 & F_{33} R^4 \end{vmatrix} \\ = RF = \begin{vmatrix} R^1 F_{11} & R^1 F_{12} & R^1 F_{13} \\ R^4 F_{21} & R^4 F_{22} & R^4 F_{23} \\ R^4 F_{31} & R^4 F_{32} & R^4 F_{33} \end{vmatrix}.$$

Les conséquences de l'équation (14) sont alors :

$$F_{ii'} R_\gamma = R_\gamma F_{ii'}.$$

1° Si  $\gamma = \gamma'$ , la matrice  $F_{ii'}$  commute avec toutes les matrices  $R_\gamma$  représentations irréductibles des opérations du groupe fini  $G$ , donc elle est une matrice scalaire (théorème II, chapitre I). Ici, c'est le cas de  $F_{11}, F_{33}, F_{22}, F_{23}, F_{32}$ .

2° Si  $\gamma \neq \gamma'$ ,  $R_\gamma$  et  $R_{\gamma'}$  sont deux représentations irréductibles non équivalentes et  $F_{ii'} = 0$  (théorème de Schur, ch. 1). Ici, c'est le cas de  $F_{12}, F_{13}, F_{21}, F_{31}$ .

Si  $R^1$  est non dégénéré ( $d_1 = 1$ ) et  $R^4$  triplement dégénéré ( $d_4 = 3$ )

$$F = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & b & 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 & b & 0 & d \\ 0 & d & 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & d & 0 & 0 & c \end{vmatrix}$$

Par permutation correspondante des lignes et des colonnes, ordonnons convenablement les coordonnées pour écrire  $SFS$ , il vient

$$F = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d & c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d \end{vmatrix}$$

Une factorisation analogue aura lieu pour  $2T$ , donc le théorème est démontré.

Il resterait à donner les règles pratiques pour trouver les coordonnées internes symétriques et exprimer  $2T$  et  $2V$  en fonction de ces coordonnées symétriques. Pour ces calculs nous renvoyons aux ouvrages spécialisés [18].

## CHAPITRE III

### Méthode d'approximation variationnelle en mécanique quantique

[27], [28], [29], [30], [31].

**14. Introduction.** — Soit  $H\psi = E\psi$  l'équation de Schrödinger appliquée à un électron d'un système (atome, molécule, cristal)  $H$  étant l'opérateur hamil-



tonien  $-\Delta + V(\mathbf{r})$ ; le laplacien  $\Delta$  est écrit en coordonnées réduites de façon à éliminer le facteur  $\hbar^2/8\pi^2m$ ;  $V(\mathbf{r})$  est le potentiel dû aux interactions des électrons et des noyaux du système.

Les solutions  $\psi_i$  de l'équation de Schrödinger, fonctions propres de l'opérateur  $H$ , constituent un système orthonormé complet sur un domaine  $D$  de l'espace de configuration, tandis que les valeurs propres  $E_i$  correspondantes sont les valeurs propres de l'hamiltonien  $H$ .

Rappelons qu'en mécanique quantique, on utilise des fonctions  $\psi$  dites de la classe  $Q$ : fonctions des variables de configuration définies, continues par morceaux, telles que  $\int_D \psi^* \psi d\tau$  soit fini.

Nous étudierons ici la méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger dite méthode d'approximation variationnelle de Ritz.

**15. Théorèmes fondamentaux.** — **THÉORÈME I.** — Si  $\varphi$  est une fonction de classe  $Q$ , normée satisfaisant aux mêmes conditions aux limites que les fonctions  $\psi_i$  et  $E_0$  la plus faible valeur propre de  $H$ , on a :

$$\int_D \varphi^* H \varphi d\tau \geq E_0.$$

**THÉORÈME II.** — Si  $\varphi$  est une fonction de classe  $Q$  normée, *orthogonale* à  $\psi_0$ , satisfaisant aux mêmes conditions aux limites que les fonctions  $\psi_i$  et  $E_0, E_1$  les deux premières valeurs propres de  $H$  ( $E_1 \geq E_0$ ), on a :

$$\int_D \varphi^* H \varphi d\tau \geq E_1.$$

**THÉORÈME III.** — Si  $\varphi$  est une fonction de classe  $Q$ , normée, *orthogonale* aux fonctions propres  $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{n-1}$  de  $H$ , satisfaisant aux mêmes conditions aux limites que les fonctions  $\psi_i$ , on a :

$$\int_D \varphi^* H \varphi d\tau \geq E_n$$

$E_n$  étant la  $(n+1)^{\text{e}}$  valeur propre de  $H$ , les valeurs propres de  $H$  étant rangées par ordre croissant.

Pour les démonstrations, nous renvoyons à la référence [27].

**16. Problème variationnel.** — **ÉNONCÉ.** — Quelles conditions doit remplir une fonction  $\varphi$ , de classe  $Q$  normée, pour rendre extremum l'intégrale  $\int_D \varphi^* H \varphi d\tau$ .

Pour toute variation  $\delta\varphi$  on doit avoir :

$$\delta \int_D \varphi^* H \varphi d\tau - \lambda \delta \int_D \varphi^* \varphi d\tau = 0$$

c'est-à-dire :

$$\int_D \delta\varphi^* (H - \lambda) \varphi d\tau + \int_D \varphi^* (H - \lambda) \delta\varphi d\tau = 0. \quad (15)$$

Puisque  $H$  est opérateur hermitique

$$\int_D \varphi^* H \delta\varphi d\tau = \int_D \delta\varphi^* H \varphi d\tau$$

et (15) devient :

$$\int_D \delta\varphi^* (H - \lambda) \varphi d\tau + \int_D \delta\varphi (H^* - \lambda) \varphi^* d\tau = 0.$$

Prenons  $\delta\varphi$  réel,  $\delta\varphi = \delta\varphi^*$  et

$$\int_D \delta\varphi [(H - \lambda) \varphi + (H^* - \lambda) \varphi^*] d\tau = 0.$$

Prenons  $\delta\varphi$  imaginaire  $\delta\varphi = -\delta\varphi^*$  et

$$\int_D \delta\varphi [(H - \lambda) \varphi - (H^* - \lambda) \varphi^*] d\tau = 0.$$

Dans les deux cas, le crochet doit s'annuler, les variations  $\delta\varphi$  étant quelconques et il vient :

$$(H - \lambda) \varphi = 0, \quad (H^* - \lambda) \varphi^* = 0.$$

L'intégrale  $\int_D \varphi^* H \varphi d\tau$  sera extremum si  $\varphi$  est fonction propre de  $H$ ,  $\lambda$  étant la valeur propre correspondante.

**17. Méthode de Ritz.** — Elle consiste à choisir au hasard  $n$  fonctions  $f_i$  de classe  $Q$ , satisfaisant aux mêmes conditions aux limites que les fonctions propres de  $H$  et de chercher les coefficients  $c_i$ , tels que si :

$$\varphi = \sum_{i=1}^n c_i f_i \quad \lambda = \int_D \varphi^* H \varphi d\tau / \int_D \varphi^* \varphi d\tau$$

$\lambda$  soit rendu extremum (le dénominateur est nécessaire,  $\varphi$  n'étant pas normée). Posons :

$$H_{ij} = \int_D f_i^* H f_j d\tau \quad S_{ij} = \int_D f_i^* f_j d\tau. \quad (16)$$

Nous avons alors :

$$\lambda \sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j S_{ij} = \sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j H_{ij} \quad (17)$$

$\lambda$  sera extremum si  $\partial\lambda/\partial c_i = 0$ ,  $\partial\lambda/\partial c_i^* = 0$ , pour  $i = 1, 2, \dots, n$ . Dérivons (17) par rapport à  $c_i^*$  :

$$\frac{\partial\lambda}{\partial c_i^*} \sum_{j=1}^n c_j S_{ij} + \lambda \sum_{j=1}^n c_j S_{ij} = \sum_{j=1}^n c_j H_{ij}$$

$\partial\lambda/\partial c_i^* = 0$  conduit à :

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - \lambda S_{ij}) c_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (18)$$

La dérivation par rapport aux  $c_i$  conduirait aux équations conjuguées des équations (18).

Le système de  $n$  équations linéaires homogènes en  $c_i$  admettra des solutions autres que la solution nulle si :

$$\det |H_{ij} - \lambda S_{ij}| = 0. \quad (19)$$

La plus faible racine  $E_0$  de (19) sera une approximation de la valeur propre la plus basse  $E_0$  de l'équation de Schrödinger, approximation d'autant meilleure que les fonctions  $f_i$  seront plus près des  $n$  fonctions propres correctes correspondant aux  $n$  premières valeurs propres  $E_0, \dots, E_n$ . Les autres racines de (9) approximeront les valeurs propres  $E_1, \dots, E_n$ .

*Remarque fondamentale.* — Supposons que pour un système donné, on connaisse les  $n$  valeurs propres les plus basses  $E_0, \dots, E_{n-1}$  et les  $n$  fonctions propres correspondantes  $\psi_0, \dots, \psi_{n-1}$ , et que l'on désire connaître les valeurs propres  $E_n, E_{n+1}, \dots$ . Il sera alors obligatoire de prendre comme fonctions d'essai  $f_i$

des fonctions *orthogonales* aux fonctions  $\psi_0, \dots, \psi_{n-1}$  afin que  $\varphi = \sum_{i=1}^n c_i f_i$  soit orthogonale aux fonctions  $\psi_0, \dots, \psi_{n-1}$ . — Grâce à cette précaution essentielle, le théorème III s'appliquera et la méthode variationnelle permettra d'approcher les valeurs propres  $E_n, E_{n+1}, \dots$ .

#### CHAPITRE IV

##### Bandes énergétiques dans un cristal

[34], [35], [41]

##### 18. Réseau infini. Réseau réciproque. Réseau cristallin [32], [33], [36].

1° Soit un réseau infini tridimensionnel de vecteurs fondamentaux  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ . Tout sommet du réseau est défini par :

$$\mathbf{d} = d_1 \mathbf{a}_1 + d_2 \mathbf{a}_2 + d_3 \mathbf{a}_3 \quad d_1, d_2, d_3 \text{ entiers}$$

l'origine étant prise à un sommet quelconque du réseau. Le volume de la cellule unité est  $V_a = (\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)$ . — Un point quelconque M de l'espace dans lequel baigne le réseau sera repéré par le vecteur  $\mathbf{r} = \mathbf{OM}$ .

2° Définissons les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque par  $\mathbf{G}_i = (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k) / V_a$  ( $i, j, k$  permutation paire de 1, 2, 3), le volume  $V_G$  de la cellule unité réciproque sera  $V_G = (\mathbf{G}_1 \mathbf{G}_2 \mathbf{G}_3) = 1/V_a$ . — Un sommet quelconque du réseau réciproque sera défini par

$$\mathbf{h} = h_1 \mathbf{G}_1 + h_2 \mathbf{G}_2 + h_3 \mathbf{G}_3 \quad h_1, h_2, h_3 \text{ entiers}$$

tandis qu'un point quelconque P de l'espace réciproque dans lequel baigne le réseau réciproque sera repéré par le vecteur  $\mathbf{k} = \mathbf{OP}$ . Remarquons que le scalaire  $\mathbf{h} \cdot \mathbf{d}$  est un entier.

Autour d'un point O origine du réseau réciproque on définit la première zone de Brillouin ; tout vecteur  $\mathbf{OP}$  dont l'extrémité P est dans la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin est appelé *vecteur réduit* et sera désigné par la lettre  $\mathbf{k}$ . Tout vecteur  $\mathbf{k}_i$  tel que  $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{h}$  sera dit équivalent au vecteur  $\mathbf{k}$  et on notera que

$$\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{d} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{d} + \text{entier.}$$

3° Supposons que le réseau infini soit *cyclique*. — Toute fonction  $f(\mathbf{r})$  est telle que :  $f(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = f(\mathbf{r})$  avec

$$\mathbf{A} = N_1 \mathbf{a}_1 + N_2 \mathbf{a}_2 + N_3 \mathbf{a}_3 = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3 \\ N_1, N_2, N_3 \text{ entiers.}$$

On définit alors le volume de périodicité :

$$V_A = (\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2 \mathbf{A}_3) = N_1 N_2 N_3 \cdot V_a = N \cdot V_a$$

$N$  sera le nombre de cellules unités dans le volume de périodicité. On définit de même les vecteurs réciproques de  $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$  par  $\mathbf{g}_i = (\mathbf{A}_j \times \mathbf{A}_k) / V_A$  et le volume  $V_g = (\mathbf{g}_1 \mathbf{g}_2 \mathbf{g}_3) = 1/V_A$  et on trouve que  $\mathbf{g}_i = \mathbf{G}_i / N_i$ .

4° *Hypothèse de Born pour les cristaux réels*. — On admet par simplicité que tout cristal est cyclique : cela veut dire qu'il constitue le volume de périodicité d'un réseau cyclique infini,  $N$  sera le nombre de cellules unités du cristal, en général les entiers  $N_i$  sont grands.

Un tel réseau cristallin limité et cyclique ne comprendra plus que  $N$  translations distinctes :

$$\mathbf{d} = d_1 \mathbf{a}_1 + d_2 \mathbf{a}_2 + d_3 \mathbf{a}_3 \quad 0 \leq d_i \leq N_i - 1$$

et  $N$  vecteurs réduits  $\mathbf{k}$  de la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin :

$$\mathbf{k} = c_1 \mathbf{g}_1 + c_2 \mathbf{g}_2 + c_3 \mathbf{g}_3 \quad 0 \leq c_i \leq N_i - 1.$$

19. Approximation de la solution de l'équation de Schrödinger par ondes planes [42], [43]. — Soit l'équation de Schrödinger appliquée à un électron du cristal

$$[-\Delta(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})] \psi_{\mathbf{k}_i} = E_{\mathbf{k}_i} \cdot \psi_{\mathbf{k}_i} \quad (20)$$

$V(\mathbf{r})$  étant le potentiel en un point du cristal satisfaisant la condition de périodicité  $V(\mathbf{r} + \mathbf{d}) = V(\mathbf{r})$ .

1° Considérons d'abord le réseau cristallin « vide » :  $V(\mathbf{r}) = 0$ , ce cas idéal correspond physiquement aux électrons « libres ». Les solutions de (20) sont les ondes planes :

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{h}} = A \cdot e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}} \text{ d'énergie } E_{\mathbf{k}+\mathbf{h}} = 4\pi^2(\mathbf{k} + \mathbf{h})^2 \quad (21)$$

2° Envisageons ensuite le potentiel  $V(\mathbf{r})$  comme un potentiel perturbateur et cherchons une solution de (20) de la forme  $\psi = \sum_{\mathbf{h}} c_{\mathbf{h}} f_{\mathbf{h}}$ ,  $f_{\mathbf{h}} = e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}}$ . Nous nous servons des fonctions (21) comme fonctions « compétitives » de la méthode de Ritz la sommation sur  $\mathbf{h}$  se fera de  $\mathbf{h}(0, 0, 0)$  à  $\mathbf{h}$  donné assez grand. Assurons-nous au préalable que les fonctions  $f_{\mathbf{h}}(\mathbf{r})$  satisfont les conditions cycliques  $f_{\mathbf{h}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = f_{\mathbf{h}}(\mathbf{r})$ , en effet :

$$f_{\mathbf{h}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = e^{2\pi i(\mathbf{h}+\mathbf{k})(\mathbf{r}+\mathbf{A})} = f_{\mathbf{h}}(\mathbf{r}) \cdot e^{2\pi i(\mathbf{h}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{A}}$$

et il est évident que  $(\mathbf{h} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{A}$  est un entier.

Ceci vérifié, les nouvelles valeurs  $E_{\mathbf{k}}$  seront données par l'équation séculaire (19, ch. III) :

$$\det |H_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} - E \cdot S_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}| = 0 \quad (22)$$

avec :

$$H_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} = \int_D f_{\mathbf{h}}^* \cdot H f_{\mathbf{h}'} d\tau = - \int_D f_{\mathbf{h}}^* \cdot \Delta f_{\mathbf{h}'} d\tau + \int_D V \cdot f_{\mathbf{h}}^* f_{\mathbf{h}'} d\tau.$$

Or :

$$\int_D -f_{\mathbf{h}}^* \cdot \Delta f_{\mathbf{h}'} d\tau = - \int_D \text{div} (f_{\mathbf{h}}^* \cdot \text{grad} f_{\mathbf{h}'} d\tau \\ + \int_D \text{grad} \cdot f_{\mathbf{h}}^* \text{grad} \cdot f_{\mathbf{h}'} d\tau$$

les conditions cycliques rendent nulle la 1<sup>re</sup> intégrale, il reste

$$\int_D -f_{\mathbf{h}}^* \cdot \Delta f_{\mathbf{h}'} d\tau = 4\pi^2(\mathbf{h} + \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{h}') \int_D e^{2\pi i(\mathbf{h}' - \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}} d\tau.$$

Développons  $V(\mathbf{r})$  en série de Fourier :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{l}} e^{2\pi i \mathbf{l} \cdot \mathbf{r}}.$$

L'expression de  $H_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}$  devient :

$$H_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} = \int_D e^{2\pi i(\mathbf{h}' - \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}} \cdot 4\pi^2(\mathbf{h} + \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{h}' + \mathbf{k}) d\tau \\ + \int_D \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{l}} e^{2\pi i(\mathbf{h}' - \mathbf{h} + \mathbf{l}) \cdot \mathbf{r}} d\tau.$$

Le cristal étant cyclique, la 1<sup>re</sup> intégrale est nulle

sauf pour  $\mathbf{h} = \mathbf{h}'$ , tandis que la seconde est nulle sauf pour  $\mathbf{l} = \mathbf{h} - \mathbf{h}'$  et finalement :

$$H_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} = D[4\pi^2(\mathbf{k} + \mathbf{h})^2 \delta_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} + V_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'}].$$

On s'aperçoit de même que :

$$S_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} = \int_D f_{\mathbf{h}}^* \cdot f_{\mathbf{h}'} d\tau = D \delta_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}.$$

L'équation séculaire s'écrit donc ici :

$$\det \{ 4\pi^2(\mathbf{k} + \mathbf{h})^2 - E \} \delta_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} + V_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'} = 0. \quad (23)$$

Dans des cas assez simples, on a résolu l'équation séculaire (23) en utilisant un nombre modéré d'ondes planes. — On a trouvé que la plus faible racine de l'équation séculaire correspond à une énergie du niveau de la bande de valence tandis que nécessairement si un ensemble complet d'ondes planes était utilisé, la plus faible racine donnerait l'énergie la plus basse des électrons du « cœur » [40].

Il est donc nécessaire d'avoir un grand nombre d'ondes planes pour représenter avec précision la fonction d'onde. Ceci se comprend, car cette fonction varie très rapidement au voisinage des noyaux et il faut faire intervenir des ondes planes dont le vecteur  $\mathbf{k} + \mathbf{h}$  est grand (ondes de courte longueur d'onde). Aussi allons-nous examiner la question de plus près.

**20. Construction des fonctions de Bloch pour un cristal [37].** — 1° L'étude d'un atome isolé montre que les niveaux d'énergie électroniques sont discrets. Imaginons les  $N$  atomes constituant le cristal infiniment éloignés les uns des autres. Nous aurons  $N$  équations de Schrödinger identiques et les niveaux resteront discrets mais  $N$  fois dégénérés. — Rapprochons ces  $N$  atomes pour former le cristal réel. Le potentiel au sein du cristal  $V(\mathbf{r})$  n'est plus  $\mathcal{V}(\mathbf{r})$  le potentiel de chacun des atomes, il y a recouvrement des ondes électroniques et la dégénérescence des niveaux d'énergie est levée : des bandes énergétiques apparaissent. Mais au voisinage de chaque noyau, nous pouvons admettre que l'onde atomique est pratiquement non perturbée, il y correspondra un électron du cœur. Évidemment cette approximation ne jouera pas pour les électrons de valence.

2° Ainsi, les fonctions de Bloch de vecteur réduit  $\mathbf{k}$  ([36] et [37]) correspondant aux électrons du cœur :

$$\Phi_{\mathbf{k}}^* = \sum_{\mathbf{d}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{d})$$

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  étant une fonction propre associée à un électron du cœur de l'atome isolé, seront solutions de l'équation de Schrödinger appliquée au cristal avec une excellente approximation. On ne peut en dire autant des fonctions de Bloch associées aux électrons de valence.

**21. Méthode des ondes planes orthogonales [38], [40], [42], [44].** — Utilisons pour trouver les fonctions d'onde du cristal associées aux niveaux énergétiques de valence et de conduction la méthode de Ritz : nous rechercherons encore un développement en série d'ondes planes pour une valeur donnée de  $\mathbf{k}$ , mais comme nous désirons obtenir les états de conduction et de valence et non les états du cœur, il est nécessaire de prendre des ondes planes orthogonales aux fonctions

de Bloch du cœur ; ainsi éviterons-nous les ennuis résultant de la méthode du développement en série d'ondes planes simples.

Orthogonalisons donc les ondes planes aux fonctions de Bloch du cœur par le processus de Schmitt. Posons :

$$X_i = e^{2\pi i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} - \sum \mu_{ij} \Phi_j^*(\mathbf{r}) \quad \mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{h} \quad (24)$$

et déterminons les coefficients  $\mu_{ij}$  de telle manière que :

$$\int_D X_i^* \cdot \Phi_j^* d\tau = 0 \quad \Phi_j^*(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{d}} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}} u_j(\mathbf{r} - \mathbf{d}). \quad (25)$$

Posons :

$$\begin{aligned} \int_D X_i^* \Phi_j^* d\tau &= A - B \quad A = \sum_{\mathbf{d}} \int_D e^{-2\pi i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}} u_j(\mathbf{r} - \mathbf{d}) d\tau \\ B &= \int_D \sum_l \mu_{il}^* \Phi_l^*(\mathbf{r}) \cdot \Phi_j^*(\mathbf{r}) d\tau. \end{aligned}$$

Évaluons d'abord  $A$  :

$$\begin{aligned} A &= \int_D \sum_{\mathbf{d}} e^{-2\pi i (\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{d})} u_j(\mathbf{r} - \mathbf{d}) d\tau \\ &= \int_D \sum_{\mathbf{d}} e^{-2\pi i \mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{d})} u_j(\mathbf{r} - \mathbf{d}) d\tau \end{aligned}$$

car  $\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{d} = \mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{d}) + \mathbf{h} \cdot \mathbf{d}$ ,  $\mathbf{h} \cdot \mathbf{d}$  étant un entier. Finalement :

$$A = N \int_D e^{-2\pi i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} u_j(\mathbf{r}) d\tau.$$

Évaluons ensuite  $B$  :

$$B = \sum_{\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{d}_1 - \mathbf{d}_2)} \mu_{il}^* \int_D u_l^*(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) u_j(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) d\tau.$$

Posons  $\mathbf{d} = \mathbf{d}_1 = \mathbf{d}_2$ , remarquons que  $\sum_{\mathbf{d}} \mathbf{d}_1 = N \sum_{\mathbf{d}_2}$ , et faisons le changement de variable  $\mathbf{r} - \mathbf{d}_1 = \mathbf{r}'$  :

$$B = N \sum_{l, \mathbf{d}_2} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} \mu_{il}^* \int_D u_l^*(\mathbf{r}' - \mathbf{d}_2) u_j(\mathbf{r}') d\tau$$

le domaine d'intégration  $D$  étant simplement déduit du précédent par une translation  $\mathbf{d}_1$ .

Étudions l'intégrale  $\int_D u_l^*(\mathbf{r}' - \mathbf{d}_2) u_j(\mathbf{r}') d\tau$  ; elle résulte du recouvrement des fonctions d'onde d'atomes différents. En première approximation, nous admettons que le recouvrement des ondes est négligeable et nous poserons pour l'intégrale précédente  $\delta_{ij} \cdot \delta_{\mathbf{d}_2, 0}$ . D'où :

$$B = N \sum_{l, \mathbf{d}_2} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} \mu_{il}^* \delta_{ij} \delta_{\mathbf{d}_2, 0} = N \mu_{ij}^*.$$

Désirant que  $A = B$ , on en déduit que :

$$\mu_{ij}^* = \int_D e^{-2\pi i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} u_j(\mathbf{r}) d\tau \quad \mu_{ij} = \int_D e^{2\pi i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} u_j^*(\mathbf{r}) d\tau. \quad (26)$$

Nous pouvons ainsi déterminer à partir d'une valeur donnée du vecteur réduit  $\mathbf{k}$  une série « d'ondes planes orthogonales »  $X_i(\mathbf{r})$ . Posant

$$\psi = \sum_i \beta_i X_i \quad \text{et} \quad D_{ij} = \int_D X_j^* (H - E) X_i d\tau$$

la méthode de Ritz conduit au déterminant séculaire :

$$\det D_{ij} = 0$$



qui fournira les valeurs propres de  $E$  pour une valeur donnée de  $\mathbf{k}$ . La convergence des séries d'ondes planes orthogonales est assez satisfaisantes comme l'a montré Hermann [43].

## CHAPITRE V

### Théorie des groupes et équation de Schrödinger

**22. Groupe de symétrie et équation de Schrödinger** [27]. — Soit  $H\psi_i = E_i \psi_i$  l'équation de Schrödinger pour un système (molécule ou cristal) et  $R$  une opération du groupe  $G$  de symétrie de la molécule ou du cristal. — L'opérateur  $R$  laisse invariant l'hamiltonien (tout comme il laisse invariant l'énergie cinétique et l'énergie de vibration d'une molécule). Donc :

$$R.H\psi_i = H.R\psi_i = E_i.R\psi_i. \quad (27)$$

**THÉORÈME :** Les opérateurs  $H$  et  $R$  commutent, et  $R\psi_i$  est solution de l'équation de Schrödinger correspondant à la valeur propre  $E_i$ .

Distinguons alors les deux cas :

a)  $E_i$  est non dégénérée,  $R\psi_i$  est multiple de  $\psi_i$ , si  $R\psi_i$  est normée  $R\psi_i = \pm \psi_i$ .

b)  $E_i$  est  $k$  fois dégénérée, toute combinaison linéaire des fonctions  $\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{ik}$  orthonormées sera solution de (27) donc :

$$R\psi_{il} = \sum_{j=1}^k a_{jl} \psi_{ij} \quad \sum_{j=1}^k a_{jl}^2 = 1. \quad (28)$$

Soit  $S$  un autre opérateur appartenant à  $G$  :

$$\begin{aligned} S\psi_{ij} &= \sum_{m=1}^k b_{mj} \psi_{im} \quad \text{d'où} \quad SR\psi_{il} = \sum_{j=1}^k a_{jl} S\psi_{ij} \\ &= \sum_{j,m=1}^k a_{jl} b_{mj} \psi_{im} \end{aligned}$$

$T = SR$  appartenant à  $G$ , on a :

$$T\psi_{il} = \sum_{m=1}^k c_{ml} \psi_{im} \quad \text{avec} \quad c_{ml} = \sum_{j=1}^k b_{mj} a_{jl}$$

ce qui prouve que les matrices  $a, b, c \dots$  de termes  $a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, \dots$  sont une représentation unitaire du groupe  $G$ . — En outre les fonctions propres  $\psi_{i1}, \dots, \psi_{ik}$  forment une base de la représentation du groupe. La dimension de la représentation est le degré de dégénérescence de la valeur propre correspondante.

Les représentations engendrées par les fonctions propres non dégénérées sont évidemment irréductibles et s'il n'y a pas de dégénérescences accidentelles, on démontre que les représentations associées à des valeurs propres dégénérées sont irréductibles.

**THÉORÈME :** Les fonctions propres possibles doivent former la base d'une représentation complètement réductible du groupe  $G$ .

**23. Application au problème du cristal de diamant** [21], [42], [43], [44]. — Le groupe  $G$  associé est le « space group »  $O_h$ . Un sous-groupe invariant de  $O_h$  est le groupe infini des translations  $d$  : donc si  $R$  est une opération de ce sous-groupe,  $R\psi_i$  est encore solution de l'équation de Schrödinger correspondant à la valeur propre  $E_i$ . C'est pourquoi il suffit de considérer les

vecteurs réduits  $\mathbf{k}$  de la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin. — Un autre sous-groupe invariant est le groupe fini cristallographique  $O_h$  à 48 termes (voir appendice).

**DÉFINITION :** La collection des opérations de symétrie qui transforment un vecteur  $\mathbf{k}$  en lui-même est appelée le groupe  $C(\mathbf{k})$  du vecteur  $\mathbf{k}$ .

Pour un point quelconque de la 1<sup>re</sup> zone de Brillouin, seule l'opération identique  $E$  conserve le vecteur  $\mathbf{k}$ . Mais, pour certains points de haute symétrie le groupe  $C(\mathbf{k})$  peut devenir important : par exemple, pour  $\mathbf{k}(0, 0, 0)$ ,  $C(\mathbf{k})$  est le groupe  $O_h$  en entier. Les fonctions du cristal associées à un vecteur  $\mathbf{k}$  peuvent alors être groupées en ensembles mutuellement orthogonaux.

Pour comprendre la grande simplification que peuvent apporter les considérations de symétrie dans la recherche des fonctions propres du cristal, traitons à nouveau le problème de l'approximation de la solution de l'équation de Schrödinger par une série d'ondes planes.

Dans le cas du cristal dit « vide », pour le vecteur  $\mathbf{k}(0, 0, 0)$  les solutions sont  $\psi_{\mathbf{h}} = A e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}}$ ,  $E_{\mathbf{h}} = 4\pi^2 \cdot \hbar^2$ . Si nous faisons intervenir le potentiel du cristal  $V(\mathbf{r})$ , la solution approchée  $\psi$  est telle que  $\psi = \sum c_{\mathbf{h}} \psi_{\mathbf{h}}$ ,  $\psi_{\mathbf{h}} = e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}}$ . Prenons alors comme fonctions  $f_{\mathbf{h}}$  les 8 fonctions pour lesquelles  $\mathbf{h} = (111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1), (1\bar{1}\bar{1}), (11\bar{1})$  qui sont pour le cristal vide les 8 fonctions associées à la valeur propre  $E = 4\pi^2 \cdot 3$ . — Nous pouvons considérer ces 8 fonctions  $f_{\mathbf{h}}$  comme une base d'une représentation du groupe  $C(\mathbf{k}) = O_h$  et chercher la composition de la représentation  $\Gamma$  complètement réduite équivalente à cette représentation. En appliquant la méthode détaillée au chapitre II on trouve :

$$\Gamma = \Gamma_{A_1} + \Gamma_{A_2} + \Gamma_{F_1} + \Gamma_{F_2}. \quad (29)$$

La représentation réduite équivalente sera constituée de 2 représentations non dégénérées et de 2 représentations irréductibles triplement dégénérées (voir appendice). — L'équation séculaire correspondante est :

$$\det |H_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} - E\delta_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}| = 0 \quad (30)$$

$H_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}$  sont les éléments de la matrice associée à l'opérateur  $H$  dans la représentation de base  $f_{\mathbf{h}}$ , nous désignerons par  $R_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}$  les éléments de la matrice associée à l'opérateur  $R$  dans la même base.

Définissons alors des *combinaisons symétriques d'ondes* planes de la même manière que nous avons défini (ch. II, § 13) les coordonnées internes symétriques. — Dans une telle base symétrique, la matrice  $R_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}$  se décompose en 4 blocs :

$$R = \begin{vmatrix} R^{A_1} & & & \\ & R^{A_2} & & \\ & & R^{F_1} & \\ & & & R^{F_2} \end{vmatrix}$$

Les opérateurs  $H$  et  $R$  commutent, il en est de même des matrices  $R_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}$  et  $H_{\mathbf{h}\mathbf{h}'}$  et le théorème sur la factorisation du déterminant séculaire s'applique : le déterminant (30) sera factorisé en 8 facteurs du 1<sup>er</sup> degré puisque les  $R^{\gamma}$  ne sont pas répétés, sur ces 8 facteurs il y en aura 2 groupes de 3 égaux (correspondant aux représentations  $F_1$  et  $F_2$ ).

Pour améliorer la précision de la solution on ajoute aux 8 ondes planes du type (111) d'énergie  $4\pi^2.3$ , les 6 ondes planes de type (200) et d'énergie  $4\pi^2.4$  dans le développement  $\psi = \sum_h c^h f_h$ ; on a alors un déterminant du 14<sup>e</sup> ordre à résoudre.

Ensuite, on ajoutera les 12 ondes planes de type (220) et d'énergie  $4\pi^2.8$ . — Le déterminant correspondant sera du 26<sup>e</sup> ordre. En nous appuyant sur le tableau *G* de l'appendice, ce déterminant en employant les combinaisons symétriques d'ondes planes se factorisera en :

1	déterminant type	$A_{1g}$	d'ordre	3
1	»	$A_{2u}$	»	1
2	»	$E_g$	»	2
3	»	$F_{1g}$	»	1
3	»	$F_{1u}$	»	2
3	»	$F_{2u}$	»	2
3	»	$F_{2g}$	»	1

Successivement, on pourra ajouter les 24 ondes planes du type (311) et d'énergie  $4\pi^2.11$  (déterminant du 50<sup>e</sup> ordre), les 8 ondes planes du type (222) d'énergie  $4\pi^2.12$  (déterminant du 58<sup>e</sup> ordre), les 6 ondes du type (400) d'énergie  $4\pi^2.16$  (déterminant du 64<sup>e</sup> ordre), les 24 ondes du type (331) d'énergie  $4\pi^2.19$  (déterminant du 88<sup>e</sup> ordre). A notre connaissance, c'est le nombre maximum de termes utilisés.

Nous avons vu que la méthode d'approximation en série d'ondes planes donnait des résultats médiocres. Toutes les considérations de symétrie développées ici s'appliquent aux ondes planes orthogonales et conduiront aux mêmes factorisations des déterminants.

REMARQUES : 1° Évidemment, pour que le déterminant se factorise effectivement, il faut utiliser les combinaisons symétriques d'ondes planes et réécrire dans ce nouveau système les composantes  $V_{h-h'}$  du potentiel développé en série de Fourier. Nous laisserons cet exercice fastidieux de côté (voir Woodruff).

2° Nous avons examiné le cas le plus favorable  $\mathbf{k} = (000)$ . — Si nous prenions des cas de symétrie moindre, il y aurait une factorisation moins poussée des déterminants. — Enfin pour  $\mathbf{k}$  tel que  $C(\mathbf{k}) = E$ , il n'y a aucune factorisation à prévoir. La méthode de développement en série d'ondes planes orthogonales n'est vraiment praticable qu'aux pointes de haute symétrie du réseau réciproque. — Elle a néanmoins rendu d'immenses services (voir Hermann et Woodruff).

Manuscrit reçu le 29 décembre 1956.

## Appendice

A. — SYMBOLE DE LA BASE CONSTITUÉE PAR LES 8 ONDES (111).

C'est la recherche de la composition de la représentation complètement réduite équivalente à la repré-

sentation du groupe  $0_h$  par les 8 ondes planes  $e^{2\pi i(h_1x+h_2y+h_3z)}$  de niveau énergétique  $E_h = 4\pi^2.3$  et représenté symboliquement par :

$$(111) \quad (\bar{1}11) \quad (1\bar{1}1) \quad (11\bar{1}) \quad (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \quad (\bar{1}1\bar{1}) \quad (1\bar{1}\bar{1}) \quad (11\bar{1})$$

Pour une telle base on trouve :

$$\begin{aligned} x_E &= 8 & x_{C_3} &= 2 & x_{C_4^2} &= 0 & x_{C_4} &= 0 & x_{C_3} &= 0 \\ x_{iE} &= 0 & x_{iC_3} &= 0 & x_{iC_4^2} &= 0 & x_{iC_4} &= 0 & x_{iC_3} &= 4 \end{aligned}$$

d'où à l'aide de la formule (4, ch. I)

$$n_Y = 1/48 (8 x_Y^Y + 16 x_{C_3}^Y + 24 x_{iC_3}^Y)$$

$$n_{A_{1g}} = 1 \quad n_{A_{1u}} = 0 \quad n_{A_{2g}} = 1 \quad n_{A_{2u}} = 1 \quad n_{E_g} = 0$$

$$n_{E_u} = 0 \quad n_{F_{1g}} = 0 \quad n_{F_{1u}} = 1 \quad n_{F_{2g}} = 1 \quad n_{F_{2u}} = 0.$$

B. — SYMBOLE DE LA BASE CONSTITUÉE PAR LES 6 ONDES (200).

Même recherche pour les 6 ondes planes (200), (020), (002), ( $\bar{2}00$ ), ( $0\bar{2}0$ ), ( $00\bar{2}$ ) d'énergie  $E_h = 4\pi^2.4$  la formule (4, ch. I) s'écrit :

$$n_Y = 1/48 (6 x_Y^Y + 6 x_{C_4}^Y + 12 x_{C_2}^Y + 12 x_{iC_4}^Y + 12 x_{iC_2}^Y)$$

d'où :

$$n_{A_{1g}} = 1 \quad n_{A_{1u}} = 0 \quad n_{A_{2g}} = 0 \quad n_{A_{2u}} = 0 \quad n_{E_g} = 1$$

$$n_{E_u} = 0 \quad n_{F_{1g}} = 0 \quad n_{F_{1u}} = 0 \quad n_{F_{2g}} = 0 \quad n_{F_{2u}} = 1.$$

C. — SYMBOLE CONSTITUÉ PAR LES ONDES (220).

Même recherche pour les ondes planes (220), (022), ( $\bar{2}20$ ), ( $0\bar{2}2$ ), ( $02\bar{2}$ ), ( $2\bar{2}0$ ), ( $20\bar{2}$ ), ( $02\bar{2}$ ), ( $\bar{2}20$ ), ( $\bar{2}2\bar{2}$ ) d'énergie  $E_h = 4\pi^2.8$ . La formule (4, ch. I) s'écrit :

$$n_Y = 1/48 (12 x_Y^Y + 12 x_{C_4}^Y + 12 x_{iC_4}^Y + 12 x_{iC_2}^Y)$$

d'où :

$$n_{A_{1g}} = 1 \quad n_{A_{1u}} = 0 \quad n_{A_{2g}} = 0 \quad n_{A_{2u}} = 0 \quad n_{E_g} = 1$$

$$n_{E_u} = 0 \quad n_{F_{1g}} = 1 \quad n_{F_{1u}} = 1 \quad n_{F_{2g}} = 0 \quad n_{F_{2u}} = 1$$

D. — SYMBOLE DE LA BASE CONSTITUÉE PAR LES 26 ONDES (111), (200), (220).

	<i>N</i>	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$E_g$	$E_u$	$F_{1g}$	$F_{1u}$	$F_{2g}$	$F_{2u}$
(111)	8	1			1			0	1	1	0
(200)	6	1				1					1
(220)	12	1				1		1	1		1
Total	26	3			1	2		1	2	1	2

## BIBLIOGRAPHIE

*Théorie des groupes.*

- [1] BAUER, Introduction à la théorie des groupes et ses applications en physique quantique, Paris, 1933.
- [2] WIGNER (E.), Gruppentheorie, Vieweg, Brunswick, 1931 (réédité chez Edwards, Ann Arbor, Michigan, 1944).
- [3] MURNAGHAN (F. D.), The theory of group representations, John's Hopkins Press, Baltimore, 1938.
- [4] LITTLEWOOD (D. E.), The theory of group characters and matrix representations of groups, Oxford University Press, 1940.
- [5] SPEISER (A.), Theorie der gruppen von endlicher-ordnung, J. Springer, Berlin, 1927.
- [6] WEYL (H.), The classical groups, their invariants and representations, University Press, Princeton, 1939.

*Application de la théorie des groupes à la cristallographie, aux vibrations moléculaires et cristallines :*

- [7] FRIEDEL, Cristallographie, Berger-Levrault, Paris, 1926.
- [8] BOUASSE, Cristallographie, Delagrave, Paris, 1929.
- [9] MATHIEU (J. P.), Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux, Hermann, Paris, 1945.
- [10] BARRIOL, Application de la théorie des groupes à l'étude des vibrations moléculaires et cristallines. *Thèse*, Masson, Paris, 1946.
- [11] CABANNES, Introduction à l'effet Raman dans les cristaux. *Rev. sci.*, Paris, 1942.
- [12] CABANNES, Le jeu de la symétrie dans les oscillations fondamentales d'une molécule ou d'un cristal. *Rev. sci.*, Paris, 1942.
- [13] SCHOENFLIES, Theorie der Kristallstruktur, Berlin, 1932.
- [14] BRAGG, The crystalline state, London, Bell, 1933.
- [15] LORD RAYLEIGH, Theory of sound, MacMillan, London, 1931.
- [16] ROSENTHAL et MURPHY, *Rev. Mod. Physics*, 1936, **8**, 317.
- [17] HERZBERG, Molecular spectra and molecular structure, II. — Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, Van Nostrand, New-York, 1954.
- [18] WILSON, DECIUS et CROSS, Molecular vibrations, MacGraw-Hill, New-York, 1945.
- [19] ZACHARIASEN, Theory of X-rays diffraction in crystal, Wiley and Sons, New York, 1945.
- [20] PLACZEK, Handbuch der radiologie, vol. VI, Part II, 1931.
- [21] BHAGAVANTAM-VENKATARAYUDU, Theory of groups and its applic. to physical problems, Andhra Univ. Waltair, India, 1951.

*En particulier, sur les coordonnées symétriques :*

- [22] HOWARD (J. B.) et WILSON (E. B., Jr.), *J. Chem. Physics*, 1934, **2**, 630.
- [23] MANNEBACK, *Ann. Soc. Sc.*, Bruxelles, 1935, **55**, 129.
- [24] REDLICH (O.) et TOMPA (H.), *J. Chem. Physics*, 1937, **5**, 529.
- [25] CRAWFORD (B. L., Jr.), *J. Chem. Physics*, 1953, **21**, 1108.
- [26] KILPATRICK (J. E.), *J. Chem. Physics*, 1948, **16**, 749.

*Approximations en mécanique ondulatoire.*

Les ouvrages sont extrêmement nombreux, nous n'en citons que quelques-uns.

- [27] EYRING, KIMBALL et WALTER, Quantum Chemistry, Wiley and Sons, 1954.
- [28] CORSON, Perturbations methods in the quantum mechanics of  $n$  electrons systems, Blackie and Sons, 1951.
- [29] BROGLIE (L. DE), La mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules, Gauthier-Villars, Paris, 1950.
- [30] PAULING et WILSON, Introduction to quantum mechanics, Mac Graw-Hill, New York, 1935.
- [31] KOHN, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 472.

*Bandes énergétiques d'un cristal :*

- [32] SEITZ, Théorie moderne des solides, Masson, Paris, 1949.
- [33] BRILLOUIN et PARODI, Propagation des ondes dans les milieux périodiques, Masson, Paris, 1956.
- [34] MOTT et JONES, Theory of metals and alloys, Oxford University Press, 1936.
- [35] PEIERLS, Quantum theory of solids, London, Oxford, 1955.
- [36] SHOCKLEY, Electrons and holes in semi conductors, Van Nostrand, New York, 1950.
- [37] BLOCH (F.), *Z. Physik*, 1928, **52**, 555.
- [38] HERRING, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1169.
- [39] VON DER LAGE et BETHE, *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 612.
- [40] PARMENTER, *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 552.
- [41] Proceedings of the international conference on semi-conductors, Amsterdam, 1954 ; *Physica*, novembre 1954, vol. **20** (en particulier une bibliographie détaillée est donnée par F. Hermann, p. 812).

*Résolution de l'équation séculaire dans le cas du diamant :*

- [42] HERMANN (F.), *Phys. Rev.*, 1953, **93**, 1214.
- [43] HERMANN (F.), *Thèse*, Calculation of the energy band structures of the diamond and germanium crystals by the method of orthogonalized plane waves. Columbia University, January 1954.
- [44] WOODRUFF (T. O.), On the orthogonalized plane waves method for calculating energy eigenvalues in a periodic potential, *Thèse*, California Institute of Technology, Pasadena, 1955.



## LETTRES A LA RÉDACTION

# ÉTUDE DE LA RÉSISTIVITÉ DE COUCHES TRÈS MINCES D'OR EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR SUIVANT LA NATURE DU SUPPORT

Par S. MINN et S. OFFRET,

Laboratoire des Hautes-Pressions, Bellevue, Seine-et-Oise.

De nombreux auteurs [1], [2], [3], [4] ont étudié l'influence du support sur les propriétés électriques des métaux évaporés sous vide en couches minces. Ce phénomène est particulièrement intéressant dans le cas des couches très minces d'or car les atomes d'or présentent une très grande mobilité sur certains supports. Pour chiffrer la différence de conductibilité en fonction de l'épaisseur de l'or condensé nous avons évaporé de l'or radioactif Au 198.

Les méthodes expérimentales sont à peu près les mêmes que dans les travaux précédents [5], [6] en ce qui concerne la préparation des dépôts d'oxyde de bismuth et de fluorure de magnésium. L'or radioactif était évaporé à la température de 1 550 °C environ [6] à partir d'un creuset de molybdène  $\sigma = 4$  mm environ sur des supports munis d'électrodes de mesure, respectivement de verre nu, recouverts de fluorure de magnésium, d'oxyde de bismuth et sur une plaquette de verre dont la partie visible à la source était un cercle  $\sigma = 7,955$  mm. Les supports étaient disposés à une distance de 16 cm environ de la source, la même pour tous les échantillons.

Les épaisseurs équivalentes étaient mesurées comme il est indiqué dans le rapport précédent [6] par comparaison du nombre de coups-minute obtenu pour chaque échantillon à celui d'un support étalon préparé à partir d'une solution dans l'eau régale d'une quantité connue d'or. L'épaisseur était ainsi connue avec une précision d'environ 6 %.

La conductibilité des dépôts obtenus par évaporation sous vide évolue juste après l'évaporation et ne se stabilise qu'au bout d'un certain temps. La figure 1 donne l'évolution pendant les 20 minutes qui suivent la fin de l'évaporation pour différentes couches préparées. Le vieillissement des couches déposées sur support d'oxyde de bismuth est peu important quelle que soit l'épaisseur (courbes 1 et 1'). Pour des couches très minces (4,4 Å) l'évolution est encore plus faible que celles représentées. Il semble que l'oxyde de bismuth a la propriété de figer les atomes d'or qui se déposent directement. En effet les résistances constituées d'une seule couche atomique sont stables même si on les chauffe à 300 °C tandis que les couches plus épaisses évoluent par chauffage. La résistance augmente pour des dépôts dont l'épaisseur est inférieure à 35 Å tandis qu'elle diminue pour des dépôts plus épais. Les dépôts recueillis sur un support nu évoluent beaucoup plus pour toutes les épaisseurs (courbes 2 et 2') car l'or a tendance à se granuler. La résistance croît par vieillissement jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 90 Å et décroît pour des épaisseurs plus grandes.

Dans le cas des dépôts obtenus sur le fluorure de magnésium on observe de brusques variations de la résistance pour toutes les épaisseurs étudiées (courbes 3 et 3'). L'évolution n'est pas progressive et la résistance fluctue autour d'une position donnée. Il semble que les atomes d'or soient très instables.

Pour la comparaison des résistances en fonction de l'épaisseur nous avons dans tous les cas représenté sur les graphiques la valeur de la résistance obtenue après vieillissement du dépôt pendant 20 minutes sous vide. La figure 1 montre qu'au delà la résistance varie peu.

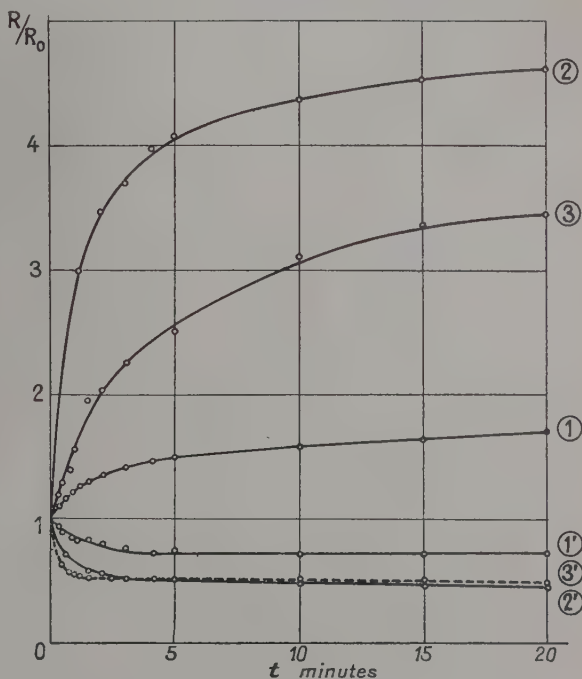


FIG. 1. — Évolution de la résistance des dépôts d'or en fonction du temps.

Sur oxyde de Bi	1	$\rho_s = 1,58 \cdot 10^2$	$e = 11,8 \text{ Å}$
	1'	$\rho_s = 9,6 \cdot 10^{-5}$	$e = 44 \text{ Å}$
Sur support nu	2	$\rho_s = 7,93 \cdot 10^1$	$e = 62,9 \text{ Å}$
	2'	$\rho_s = 2,81 \cdot 10^{-4}$	$e = 81,7 \text{ Å}$
Sur $F_2Mg$	3	$\rho_s = 7,19 \cdot 10^2$	$e = 81,7 \text{ Å}$
	3'	$\rho_s = 4,28 \cdot 10^{-4}$	$e = 118,9 \text{ Å}$

La variation de résistance en fonction de l'épaisseur est donnée dans la figure 2. Une résistivité spécifique de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  est obtenue vers 4 Å pour des dépôts d'or sur l'oxyde de bismuth, vers 36 Å pour les dépôts recueillis sur verre nu et vers 78 Å pour les dépôts recueillis sur fluorure de magnésium. La pente des courbes  $\log \rho_s = f(e)$  est très grande vers les plus faibles épaisseurs et diminue brusquement lorsque les résis-

tances spécifiques atteignent  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . C'est vers cette valeur aussi que le signe de variation du vieillissement change. Cependant même pour les fortes épaisseurs étudiées (150 Å) un écart important de la conductibilité se maintient suivant le support employé.

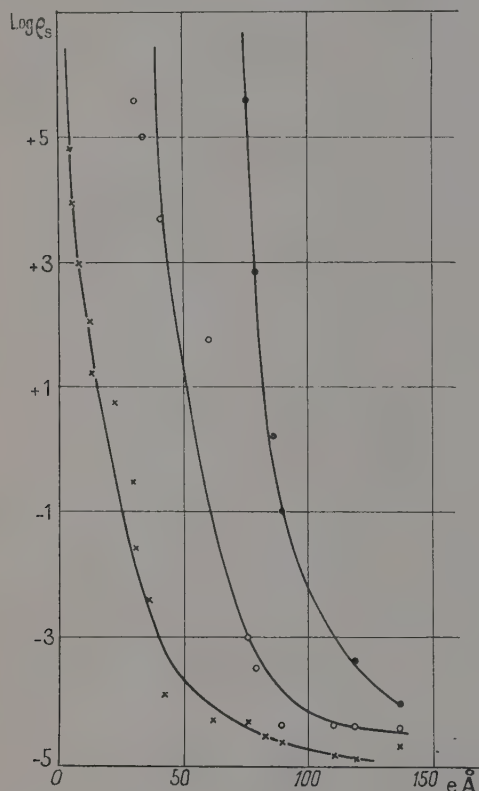


FIG. 2. — Variation de la résistivité spécifique en fonction de l'épaisseur équivalente.

$\rho_s$  = résistivité spécifique.  
 $e$  = épaisseur équivalente en Å.  
 x sur oxyde de bismuth.  
 ○ sur support nu.  
 ● sur  $F_2Mg$ .

Le phénomène de vieillissement du dépôt et la valeur de la résistance en fonction de l'épaisseur permettent d'expliquer le mode de condensation des atomes d'or suivant le support. Les atomes d'or semblent n'avoir aucune mobilité sur un support d'oxyde de bismuth. Les liaisons qui se créent entre l'oxyde de bismuth et l'or sont assez fortes pour empêcher toute granulation. Ces forces semblent plus grandes que celles des atomes d'or entre eux puisque les résistances en couche monoatomiques sont plus stables que celles qui sont composées de plusieurs couches atomiques. Cependant les forces de cohésion de la première couche atomique d'or avec le support semblent avoir une influence sur le comportement des couches d'or suivantes. Il est connu que l'or condensé sur un support de verre nu possède une grande mobilité et se granule rapidement. Cependant l'évolution des dépôts est progressive ce qui

prouve que l'état de surface de nos supports est bon. Dans le cas du fluorure de magnésium la résistance des dépôts est instable, l'évolution en fonction du temps est irrégulière et présente une succession de cascades soit vers l'accroissement soit vers la diminution. De plus elle fluctue sans cesse autour d'une position d'équilibre. L'effet observé pour l'or sur le fluorure de magnésium et l'oxyde de bismuth se manifeste aussi pour l'argent tandis que pour le platine l'effet est presque indécélable, ou inexistant.

Lettre reçue le 19 mars 1957.

## RÉFÉRENCES

- [1] HOLLAND (L.) et SIDDAL (G.), *Vacuum*, 1953, **3**, 4, 375.
- [2] GILHAM (E. J.), PRESTON (J. S.) and WILLIAMS (B. E. E.), *Phil. Mag.*, 1955, Serie 7, **46**, 1051.
- [3] FELDMAN (Ch.), *Ann. Physique*, 1955, **10**, 435.
- [4] VODAR (B.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 298.
- [5] MINN (S.) et OFFRET (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2117.
- [6] MINN (S.) et OFFRET (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957 (sous presse).

## LÉGÈRE SIMPLIFICATION DE LA MÉTHODE PILLOW POUR LE CALCUL APPROCHÉ DES FONCTIONS D'ONDE

Par R. GRANDMONTAGNE,  
 Faculté des Sciences de Lyon.

**Introduction.** — M. E. Pillow a décrit en 1951 [1] une méthode extrêmement attrayante pour le calcul approché des fonctions d'onde d'une molécule biatomique en oscillation anharmonique et suivant le potentiel de Morse. Plusieurs variantes sont indiquées dans l'article en question. La dernière, un peu plus complexe, est traduite en formules, page 780 *loc. cit.* Elle paraît la mieux adaptée à une extension de la méthode aux nombres quantiques de vibration élevés ( $v > 3$ ). C'est uniquement de cette dernière qu'il sera question dans la suite.

**Rappel de la méthode.** — On calcule d'abord la fonction d'onde harmonique  $\Psi_v(x)$  où on prend comme variable  $x$  (notation d'HERZBERG, 1950 [2]) :

$$x = (r - r_e) \sqrt{a^2/2x_e}$$

$r$  distance internucléaire variable,  $r_e$  valeur de  $r$  pour le minimum du potentiel,  $a$  est alors le coefficient qui intervient dans la formule de Morse donnant le potentiel  $U$  :

$$U = D[1 - \exp\{-a(r - r_e)\}]^2$$

et  $x_e$  est le coefficient de la relation usuelle :

$$U = \omega_e(v + 1/2) + x_e \omega_e(v + 1/2)^2.$$

On utilise généralement des valeurs de  $x$  variant par quart d'unité. On a donc pour  $x = 0, 1/4, 1/2, \dots$  les valeurs de :

$$\Psi_v(x) = \sqrt{\frac{4}{2x_e} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{2\pi} \sqrt{2\pi}}} H_v(x) \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right).$$

La méthode Pillow consiste à garder ces ordonnées pour la fonction d'onde anharmonique, en leur donnant une abscisse nouvelle définie comme suit : Sur le gra-

phique (fig. 1) on a dessiné les courbes donnant le potentiel  $U$  de la molécule en fonction de la distance internucléaire  $r$ . On a tracé la parabole harmonique notée par M. E. Pillow :

$$U = Da^2 \xi_0^2 \quad \text{avec} \quad \xi_0 = CE.$$

On a également tracé la courbe de Morse :

$$U = D(1 - e^{-a\xi})^2.$$

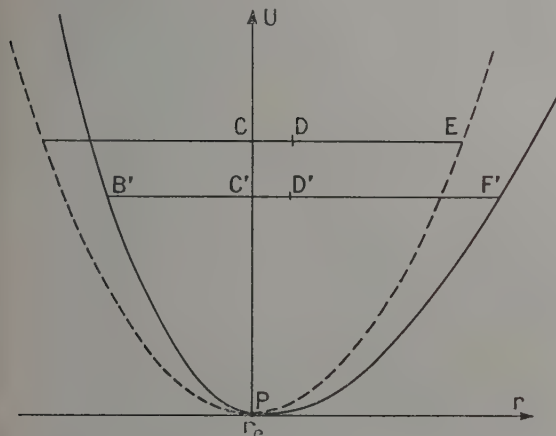


FIG. 1

On remplace alors la longueur CE par une longueur dessinée en D'F' et qu'on portera à partir d'un point d'abscisse :  $r_0 = r_e + (v + 1) x_e/a$  considéré comme le « centre » de la fonction d'onde de Morse. D'F' est mesuré sur une horizontale de cote  $U'$  et non sur l'horizontale de cote  $U$  qui porte CE.  $U$  et  $U'$  sont les potentiels correspondant au même nombre quantique de vibration (fictif)  $v'$

$$U = \omega_e (v' + 1/2) \quad U' = \omega_e (v' + 1/2) + x_e \omega_e (v' + 1/2)^2.$$

Le point D' étant lui-même considéré comme « centre » donc :  $C'D' = (v' + 1) x_e/a$  ; on calcule C'F' dont on retranche C'D' avant de le porter sur le graphique des fonctions d'onde, à partir du point  $r_0$ .

Une opération analogue est faite de l'autre côté pour trouver la longueur C'B' puis D'B'.

**Modifications proposées.** — De ce qui précède il résulte que les abscisses des points, sur le graphique des fonctions d'onde, seront :

$$r = r_e + (v + 1) x_e/a + C'F' - C'D' \quad (1)$$

$$r' = r_e + (v + 1) x_e/a - C'B' - C'D'. \quad (2)$$

Toutes les longueurs étant considérées en valeur absolue ici. Au lieu d'écrire :

$$C'D' = \frac{1}{2} a \xi_0^2 \left( 1 - \frac{1}{4} a^2 \xi_0^2 \right) / \left( 1 - \frac{1}{2} a^2 \xi_0^2 \right)$$

il suffit de l'écrire :

$$C'D' = (v' + 1) x_e/a.$$

En remplaçant  $v'$  en fonction de  $x$ . Ici intervient une simple question de notation et d'écriture. Je propose de tout exprimer en fonction de  $x$  ; de manière à pouvoir calculer simultanément les abscisses et les ordonnées d'une manière plus cohérente. On voit sans peine que

$$\xi_0^2 = \frac{2x_e}{a^2} x^2.$$

En plus le nombre quantique fictif  $v'$  correspond à une valeur simple de  $x$ , on a :  $v' + 1/2 = x^2/2$ , en remplaçant  $U$  par  $(v' + 1/2) \omega_e$  dans la parabole, avec  $D = \omega_e/4x_e$ .

A ce moment C'D' s'écrit

$$C'D' = (v' + 1) x_e/a - \frac{x^2}{2} \frac{x_e}{a} + \frac{x_e}{2a}.$$

Reportons dans les expressions ci-dessus (1) et (2) il vient :

$$r = r_e + (v + 1) x_e/a + C'F' - \frac{x^2}{2} \frac{x_e}{a} - \frac{x_e}{2a}$$

$$r = r_e + (v + 1) x_e/a - C'B' - \frac{x^2}{2} \frac{x_e}{a} - \frac{x_e}{2a}.$$

On remarque alors que ces expressions s'écrivent :

$$r = r_e + (v + 1/2) x_e/a + C'F' - x^2 x_e/2a$$

$$r = r_e + (v + 1/2) x_e/a - C'B' - x^2 x_e/2a.$$

Ce qui reviendrait à prendre comme « centre » (fictif) le point d'abscisse  $r_e + (v + 1/2) x_e/a$ .

Pour finir, il suffit d'exprimer en  $x$  les longueurs C'F' et C'B' ce qu'on peut écrire algébriquement sous une seule forme :

$$-\frac{\log(1 \pm \sqrt{y})}{a \log e} \quad \text{où} \quad y = 2x_e x^2 \left( 1 - \frac{x_e x^2}{2} \right)$$

de sorte qu'on peut réunir l'écriture des deux abscisses ainsi :

$$r = r_e + (v + 1/2) x_e/a - \frac{\log(1 \pm \sqrt{y})}{a \log e} - \frac{x_e x^2}{2a}$$

où tout est fonction simple de  $x_e x^2$ .

**Conclusion.** — Si légère soit-elle cette simplification est capable d'alléger des calculs toujours trop longs. Il est utile de remarquer qu'elle est acquise sans rien modifier aux principes posés par M. E. Pillow comme base de sa méthode. Il ne s'agit pas d'une approximation supplémentaire ; mais d'une forme d'écriture plus avantageuse.

J'adresse ici des remerciements à Miss M. E. Pillow qui m'a communiqué avec la plus grande amabilité, de très utiles détails.

Lettre reçue le 21 mars 1957.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] PILLOW (M. E.), *Proc. Phys. Soc.*, A 1951, **64**, 772.
- [2] HERZBERG (G.), *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, N. Y., 1950.

## SUR LES ONDES PLANES PROGRESSIVES EN MILIEU CONTINU

Par Jean KIEFFER et Jean DAPOIGNY,

Laboratoire des Hautes-Pressions, Bellevue (Seine-et-Oise).

Nous donnons par des considérations de cinématique simples une énumération exhaustive des ondes progressives qui sont possibles dans un milieu continu quelconque. Nous les rassemblons en différents groupes ayant chacun des propriétés physiques particulières. Du point de vue mathématique un tel groupe est



caractérisé par la forme particulière que prennent les solutions des équations du mouvement.

L'état du milieu est défini à l'instant  $t$  si l'on connaît en chaque point du milieu la déformation  $\varepsilon$  (comme on a entre déformation et densité la relation  $\varepsilon = 1 - \rho_0/\rho$ , la déformation conserve même pour les fluides une signification mathématique). On peut aussi se donner l'état du milieu par l'une ou l'autre des deux relations suivantes :  $a(t, \varepsilon)$  ou  $x(t, \varepsilon)$ ,  $a$  étant la coordonnée qui fixe la position qu'occupait à l'instant initial  $t = 0$  l'élément matériel qui à l'instant  $t$  porte la déformation  $\varepsilon$ ;  $x$  étant la position à l'instant  $t$  de ce même élément matériel. Dans ce qui suit nous nous limitons au cas où, pour un instant donné,  $a$  et  $x$  sont fonctions monotones de la déformation. Toute onde réelle peut être représentée par simple juxtaposition d'un plus ou moins grand nombre de telles branches.

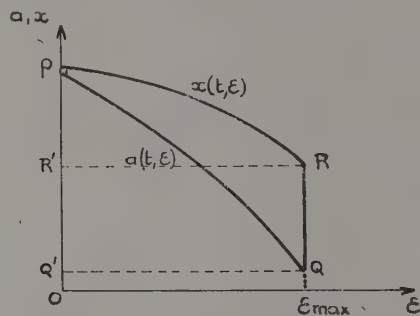


Fig. 1

La figure montre à l'instant  $t$  les deux fonctions  $a$  et  $x$  pour une onde de compression. Pour  $x = a > P$  nous supposons le milieu au repos dans son état naturel. Pour  $x < R'$  et  $a < Q'$ , nous supposons que le milieu est dans l'état de déformation homogène  $\varepsilon_{max}$ , animé en bloc d'une vitesse particulière qui est celle du point  $R$  en coordonnées  $x$  ou du point  $Q$  en coordonnées  $a$ .  $R'P$  est l'épaisseur de l'onde à l'instant  $t$ ;  $Q'P$  est l'épaisseur qu'occupait à l'instant initial  $t = 0$  la masse intéressée par l'onde à l'instant  $t$ .

La manière dont varie le triangle  $PQR$  au cours du temps permet de classer les ondes en groupes. Posons :

$$c = \left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_\varepsilon \quad \text{et} \quad C = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_\varepsilon.$$

Les vitesses particulières associées à ces ondes s'obtiennent de la manière suivante : prenant comme variables indépendantes le temps  $t$  et la déformation  $\varepsilon$ , les lois de dérivation donnent :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_\varepsilon = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_a + \left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)_t \left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_\varepsilon$$

qui s'écrit :

$$C = u + (1 - \varepsilon) c.$$

Nous avons groupé les différents cas possibles dans le tableau ci-dessous.

On remarquera en particulier que chaque fois que les deux vitesses de propagation,  $C$  et  $c$ , sont égales pour des valeurs de  $t$  et  $\varepsilon$  données le déplacement relatif  $\delta$  ne dépend que de la déformation et la vitesse particulière est fournie par l'expression simple :  $u = \varepsilon C$ .

Lettre reçue le 25 mars 1957.

VITESSE DE PROPAGATION EN COORDONNÉES $a$	VITESSE DE PROPAGATION EN COORDONNÉES $x$	COORDONNÉE $a$	COORDONNÉE $x$
$c$ constant	$C$ constant et égal $c$	$ct + \psi(\varepsilon)$	$Ct + \psi(\varepsilon) + \varphi(\varepsilon)$
$c$ constant	$C(\varepsilon)$	$ct + \psi(\varepsilon)$	$C(\varepsilon)t + \psi(\varepsilon) + \varphi(\varepsilon)$
$c(\varepsilon)$	$C$ constant	$c(\varepsilon)t + \psi(\varepsilon)$	$Ct + \psi(\varepsilon) + \varphi(\varepsilon)$
$c(\varepsilon)$	$C(\varepsilon)$	$c(\varepsilon)t + \psi(\varepsilon)$	$C(\varepsilon)t + \psi(\varepsilon) + \varphi(\varepsilon)$
$c(t)$	$C(t) = c(t)$	$\int_0^t c(t) dt + \psi(\varepsilon)$	$\int_0^t C(t) dt + \psi(\varepsilon) + \varphi(\varepsilon)$
$c(\varepsilon, t)$	$C(\varepsilon, t)$	$\int_0^t c(\varepsilon, t) dt + \psi(\varepsilon)$	$\int_0^t C(\varepsilon, t) dt + \psi(\varepsilon) + \varphi(\varepsilon)$
DÉPLACEMENT RELATIF $\delta = x - a$	CONDITION DE CONTINUITÉ EN $P$	VITESSE PARTICULIÈRE $u$	CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DE L'ONDE
$\varphi(\varepsilon)$	$c = C$	$\varepsilon C$	Onde permanente Épaisseur constante Masse constante
$[C(\varepsilon) - c]t + \varphi(\varepsilon)$	$c = C(0)$ $\varphi(0) = 0$	$C(\varepsilon) - (1 - \varepsilon)c$	Épaisseur constante Masse constante.
$[C - c(\varepsilon)]t + \varphi(\varepsilon)$	$c(0) = C$ $\varphi(0) = 0$	$C - [1 - \varepsilon]c(\varepsilon)$	Épaisseur constante. Masse variable.
$[C(\varepsilon) - c(\varepsilon)]t + \varphi(\varepsilon)$ ( $\varphi(\varepsilon)$ dans le cas particulier où $c(\varepsilon) = C(\varepsilon)$ )	$c(0) = C(0)$ $\varphi(0) = 0$	$C(\varepsilon) - [1 - \varepsilon]c(\varepsilon)$ $\varepsilon C(\varepsilon)$	Épaisseur variable. Masse variable.
$\varphi(\varepsilon)$	$c(t) = C(t)$ $\varphi(0) = 0$	$\varepsilon C(t)$	Onde accélérée. Épaisseur constante. Masse constante.
$\int_0^t [C(\varepsilon, t) - c(\varepsilon, t)] dt + \varphi(\varepsilon)$ ( $\varphi(\varepsilon)$ dans le cas particulier où $c(\varepsilon, t) = C(\varepsilon, t)$ )	$c(t, 0) = C(t, 0)$ $\varphi(0) = 0$	$C(t, \varepsilon) - [1 - \varepsilon]c(t, \varepsilon)$ $\varepsilon C(t, \varepsilon)$	Épaisseur variable Masse variable

# UNE DÉMONSTRATION « CLASSIQUE » DE LA FORMULE DE RALENTISSEMENT DE BETHE DANS LE CAS NON-RELATIVISTE

Par Michel BAYET,

Faculté des Sciences de Toulouse.

On sait que le « ralentissement » d'une particule atomique  $A$  de masse  $M$  très grande vis-à-vis de celle de l'électron ( $m$ ), de charge  $Ze$ , de vitesse  $V$  et d'énergie  $E$ , dans un milieu renfermant par  $\text{cm}^3$   $N_1$  atomes  $A_1$  de numéro atomique  $Z_1$ , est donné par la formule de Bethe [1] ( $\beta = V/c$ ;  $n = N_1 Z_1$ ):

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi ne^4 Z^2}{mV^2} \left[ \ln \frac{2mV^2}{I_1(1-\beta^2)} - \beta^2 \right]. \quad (1)$$

On a négligé les termes correctifs pour la « non participation » des électrons  $K, L \dots$ , et désigné comme d'habitude par  $I_1$  l'énergie moyenne d'ionisation caractéristique de l'élément  $A_1$ .

Pour les faibles valeurs de  $\beta$ , l'expression entre crochets peut se développer :

$$\ln \frac{2mV^2}{I_1(1-\beta^2)} - \beta^2 = \ln \frac{2mV^2}{I_1} + \beta^2 + \frac{\beta^4}{2} \dots - \beta^2 \# \ln \frac{2mV^2}{I_1} + \frac{\beta^4}{2}$$

et l'on pourra généralement négliger  $\beta^4$  (et les termes suivants) pour  $E < Mc^2$ , d'où finalement :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi ne^4 V^2}{mV^2} \ln \frac{2mV^2}{I_1}. \quad (1')$$

Sous cette forme le pouvoir de ralentissement a une forme assez voisine de celle que donne la théorie de Bohr [2]

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi ne^4 V^2}{mV^2} \ln \frac{kmV^3}{v_1 Z_1^2} \quad (2)$$

où  $v_1$  est une « fréquence caractéristique » des électrons atomiques de  $A_1$ , et  $k$  un coefficient numérique égal, d'après Bohr, à  $1,12/2\pi = 0,178$ . C'est ce qui nous a incité à reprendre le calcul classique, ce que l'on peut faire de la façon suivante :

L'échange d'énergie dans un choc élastique  $A$ -électron, lorsque la déviation de  $A$  est  $\alpha$ , et le « paramètre d'impact » correspondant  $p$ , est donné, pour  $m \ll M$ , par (3) :

$$\frac{\Delta E}{E} \# 4 \frac{m}{M} \sin^2 \frac{\alpha}{2} = 4 \frac{m}{M} \frac{p_m^2}{p_m^2 + p^2} = 4 \frac{m}{M} \frac{1}{1+u}$$

car l'on a  $\tan \alpha/2 = p_m/p$ , si l'on pose :

$$p_m = Ze^2/mV^2 = p/\sqrt{u}.$$

Le nombre des électrons rencontrés à une distance  $p$  le long d'un parcours  $dx$  étant  $2\pi n p dp dx$ , on en déduit immédiatement la valeur de  $dE/dx$  :

$$\begin{aligned} \left| \frac{dE}{dx} \right| &= 4 \frac{m}{M} \pi n E p_m^2 \int_0^u \frac{du}{1+u} \\ &= \frac{4\pi ne^4 Z^2}{mV^2} \ln \sqrt{1+u}. \end{aligned}$$

Toute la difficulté provient de la limite supérieure qu'il faut fixer à l'intégrale, qui autrement serait infinie. On est alors conduit à admettre que les échanges d'énergie trop faibles, correspondant aux

grandes valeurs de  $p$ , n'ont pas lieu. Cette condition peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E \geq \Delta E_m = m p_m^2 \omega_1^2$$

( $\omega_1$  étant une « pulsation caractéristique » de l'atome  $A_1$ ), ce qui conduit à  $1+u \leq 2V^2/p_m^2 \omega_1^2$  et par suite à :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi ne^4 Z^2}{mV^2} \ln \frac{\sqrt{2} V}{p_m \omega_1} = \frac{4\pi ne^4 Z^2}{mV^2} \ln \frac{\sqrt{2} mV^3}{\omega_1 Z_1^2}. \quad (2')$$

On retrouve ainsi, à peu de choses près ( $\sqrt{2}$  au lieu de 1,12) la formule de Bohr (2). Toutefois une telle limitation de l'intégrale est assez arbitraire, et il est difficile de justifier l'introduction dans  $\Delta E_m$ , de la quantité  $p_m = Ze^2/mV^2$ , responsable en particulier de l'apparition de  $Z$  dans le logarithme.

Or il semble que l'on puisse obtenir une limitation plus vraisemblable en écrivant que l'énergie potentielle d'interaction maxima entre  $A$  et l'électron doit être supérieure à une certaine « énergie caractéristique »  $I_1$  de  $A_1$ . Cette énergie potentielle  $\Phi$  ayant pour expression :  $\Phi = Ze^2/r_{\min}$  et la distance minimum d'approche entre  $A$  et l'électron ayant pour valeur :

$$r_{\min} = p_m(\sqrt{1+u}-1),$$

on devra donc avoir :

$$\frac{Ze^2}{p_m} \geq I_1(\sqrt{1+u}-1)$$

soit :

$$\sqrt{1+u} \leq 1 + \frac{Ze^2}{p_m I_1} = 1 + \frac{mV^2}{I_1}$$

et par suite :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi ne^4 Z^2}{mV^2} \ln \left( 1 + \frac{mV^2}{I_1} \right). \quad (3)$$

Aux vitesses  $V$  assez élevées pour que l'on ait  $mV^2 \gg I_1$ , on retrouve donc la formule de Bethe (1') à condition de prendre  $I_1' = I_1/2$  (soit  $I_1' \# 9$  eV pour l'hydrogène, valeur assez voisine du premier potentiel d'excitation de cet élément : 10,15 eV, et :  $I_1' \# 5Z_1$  pour les éléments assez lourds :  $Z_1 \geq 30$ ).

Par contre, aux vitesses faibles (dans la mesure où ces théories sont valables), cette formule présente une différence essentielle avec celle de Bethe sous sa forme (1) ou (1') (ainsi qu'avec celle de Bohr) ; d'après ces dernières, en effet, le pouvoir de ralentissement tend alors vers  $-\infty$  ; au contraire, d'après la formule (3),  $-dE/dx$  tend vers la valeur positive finie :

$$\left( -\frac{dE}{dx} \right)_0 = \frac{4\pi ne^4 Z^2}{I_1} \# \frac{25 \cdot 10^{-20} n Z^2}{I_1} \text{ MeV/cm} \quad (I_1' \text{ en eV})$$

(qui doit évidemment être supérieure à la réalité, du fait de la « non participation » des électrons les plus liés) : ce n'est peut-être pas un désavantage.

Lettre reçue le 6 avril 1957.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] BETHE (H.), *Ann. Physik*, 1930, 5, 325 ; *Z. Physik*, 1932, 76, 293.
- [2] BOHR (N.), *Phil. Mag.*, 1913, 25, 10 ; 1915, 30, 581.
- [3] Cf. BERTHELOT (A.), Rayonnement des particules atomiques..., ch. II (Masson, 1956). BAYET (M.), Physique électronique des gaz et des solides (Masson, sous presse). BAYET (M.), *J. Physique Rad.* (sous presse).

# CHAMBRE A NUAGE A TEMPÉRATURE QUASI-UNIFORME POUR ÉTUDES SUR LE SEUIL D'ACTION GLAÇOGÈNE

Par R. MONTMORY,

Laboratoire de Thermodynamique,  
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.

Un certain nombre d'expériences de laboratoire ont conduit à admettre un seuil d'activité pour chaque produit glaçogène, c'est-à-dire une température maximum pour laquelle apparaissent les premiers cristaux de glace dans un aérosol d'eau surfondue. On peut se demander si, pour une substance donnée, ce seuil d'action est unique c'est-à-dire indépendant des conditions de formation, de granulométrie et de l'« histoire » du nuage et de la substance glaçogène.

Ce problème a peut-être encore plus d'intérêt pour le thermodynamicien que pour le géophysicien, car sa solution éclairerait le mécanisme d'un changement de phase particulièrement important.

On peut se demander par exemple, dans le cas particulier de l'iodure d'argent, si le seuil observé habituellement à  $-4^{\circ}\text{C}$  est absolument indépendant de la granulométrie du nuage, des procédés de dispersion de l'iodure, des circonstances de l'interaction des deux aérosols etc....

Les chambres à nuage actuellement utilisées permettent d'avoir approximativement un seuil d'action, mais semblent ne se prêter qu'à une connaissance sommaire du phénomène.

C'est pour préciser le problème des seuils que nous avons été conduit à construire une nouvelle chambre à nuage dont voici la description.

**Description de la chambre à nuage.** — Nous avons utilisé un conservateur à glace commercial. Le schéma de montage est représenté figure 1.

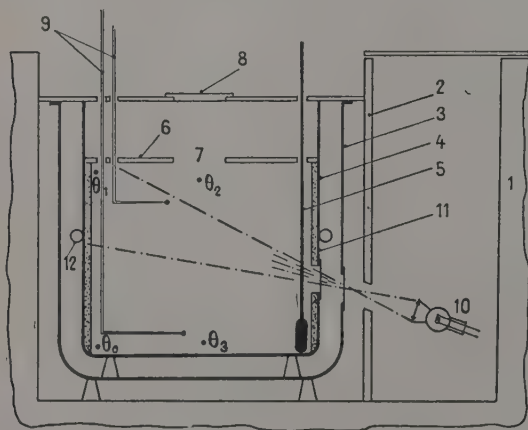


FIG. 1. — Schéma de la chambre à nuage.

La cuve (1) de ce conservateur, de dimensions  $60 \times 40 \times 42 \text{ cm}^3$  est divisée en deux compartiments inégaux par une cloison isolante (2). La chambre à

nuage proprement dite est constituée par deux récipients (3) et (4) en aluminium, de forme cylindrique, de diamètres respectifs 35 et 30 cm, et de hauteurs égales, disposés à la façon d'un calorimètre Berthelot. Une tranche d'air immobilisée entre (3) et (4) régularise la température à l'intérieur du récipient (4). La partie utile de ce dernier est située au-dessous du plateau d'aluminium (6). Les ouvertures de la chambre à nuage sont réduites au minimum : une fenêtre en rhodoid pour permettre le passage des radiations lumineuses du projecteur (10), une ouverture tubulaire non visible sur le schéma pour l'arrivée de l'aérosol aqueux. La dispersion solide peut être introduite par un petit trou pratiqué dans la fenêtre mobile de plexiglas (8). L'ouverture (7) permet d'examiner les modifications du nuage, et si nécessaire de filmer le déroulement des phénomènes. Un cylindre de feutre noir (11) permet de maintenir une certaine humidité dans la chambre. La température est repérée avec deux thermocouples cuivre-constantan (9) pouvant se déplacer selon un mouvement hélicoïdal. Le thermomètre à contact réglable gradué au  $1/5$  de degré, couplé avec un relai, permet d'amener la température de la chambre à une valeur choisie d'avance et de l'y maintenir approximativement pendant un temps déterminé par l'expérimentateur. Accessoirement, ce thermomètre indique une valeur approchée de la température de la chambre à nuage. L'ensemble a été peint intérieurement en noir mat ; il est très facilement démontable et peut être rendu hermétique.

**Mesure des températures.** — Il faut pouvoir observer ou filmer la transformation du nuage aqueux en un nuage de cristaux de glace tout en contrôlant la température. L'expérience nous a montré qu'il valait mieux rendre automatique l'une des deux observations. C'est l'une des raisons qui nous a incité à supprimer thermomètre, millivoltmètre ou galvanomètre de nos dispositifs expérimentaux. La méthode qui nous a paru le mieux convenir est d'enregistrer les variations de la température en fonction du temps avec un enregistreur électronique Meci Speedomax. Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes :

1° sensibilité réglable depuis 1 mV pour toute l'étendue de l'échelle, ce qui permet d'apprécier facilement une variation de température inférieure au quart de degré ;

2° cadence de mesure très rapide : un point représentatif toutes les quatre secondes ;

3° la résistance des couples thermoélectriques peut atteindre 6 000  $\Omega$  ce qui permet d'utiliser des fils très fins. Ce dernier point est important car on a intérêt à diminuer le plus possible l'inertie thermique du couple.

**Dispositif d'humidification.** — Pour produire le nuage, nous avons adopté un générateur d'aérosol du type médical. La colonne de pulvérisation Halpern ou Jouan ORL est alimentée par un petit compresseur. Le débit gazeux peut être contrôlé : on peut envoyer un courant d'air dépoussiéré, un courant d'argon ou de tout autre gaz. Il peut aussi être réglé par un robinet débit mètre placé sur le circuit d'alimentation. En choisissant convenablement la colonne de pulvérisation, on peut dans une certaine mesure imposer une granulométrie au nuage, mais on est limité par les coalescences entre gouttelettes. L'avantage de cet



appareillage est qu'il ne nécessite aucun noyau de condensation. — car c'est un procédé de dispersion mécanique — et qu'en prenant certaines précautions on peut éviter tout réchauffement de la chambre.

Le dispositif adopté consiste à envoyer dans la colonne une atmosphère non refroidie et provoquer le refroidissement ultérieur de l'aérosol. Celui-ci circule dans une spirale en cuivre rouge représentée en (12) sur la figure (1). Ce dispositif, non seulement, permet d'envoyer dans la chambre à nuage une atmosphère connue, mais encore parfait l'homogénéité des températures. La chambre peut alors être considérée comme à température uniforme.

**Étude thermique de la chambre à nuage.** — Nous avons enregistré les variations de température de la chambre en fonction du temps, depuis le passage par le point 0 °C jusqu'à -15°. Les deux couples thermoélectriques (9) étaient distants d'environ 25 cm.

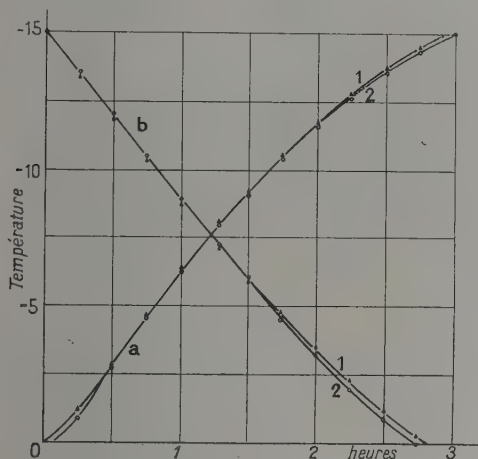


FIG. 2. — ▲ (1) couple thermoélectrique supérieur.  
○ (2) couple thermoélectrique inférieur.

Le graphique 2a reproduit les résultats de cet enregistrement. On constate une très légère inversion de température lorsqu'il y a un écart entre les indications des deux couples thermoélectriques. Le gradient de température suivant la verticale est au maximum de 1/100 de degré par cm. La vitesse moyenne de refroidissement entre 0 °C et -15 °C est de 5 °C à l'heure.

L'étude du réchauffement de la chambre à nuage à partir de -15 °C conduit au graphique 2b. La vitesse moyenne de réchauffement est légèrement supérieure à celle du refroidissement -15° en 2 h 45 mn au lieu de 3 h — ce qui donne environ une variation de 0,05 °C à la minute. On note encore lorsqu'il y a un écart entre les indications des deux thermocouples (toujours inférieur à 0,3 °C) une légère inversion de température. Celle-ci est due au fait que le fond des

conservateurs commerciaux n'est pas réfrigéré par une circulation de fréon, mais seulement calorifugé.

**Étude du gradient de température.** — Pour avoir une précision encore meilleure dans la détermination de la distribution des températures, nous avons remplacé l'enregistrement Mecir par un montage potentiométrique permettant d'apprécier 1  $\mu$ V, c'est-à-dire 2/100 de degré. Un couple thermoélectrique différentiel permet de mesurer l'écart de températures entre deux points, par exemple  $\theta_0$  et  $\theta_1$ , un second couple entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$ . Nous avons étudié les variations de  $\Delta\theta_1 = \theta_0 - \theta_1$ ,  $\Delta\theta_2 = \theta_1 - \theta_2$ ... en fonction du temps. Les résultats sont donnés figure 3.  $\Delta\theta_1$  est nul pendant toute la durée des mesures,  $\Delta\theta_1$  est toujours ou nul ou positif, c'est-à-dire qu'il y a tendance à inversion de température.  $\Delta\theta_2$  est toujours négatif ; la variation brusque de  $\Delta\theta_2$  au bout d'une heure est pro-

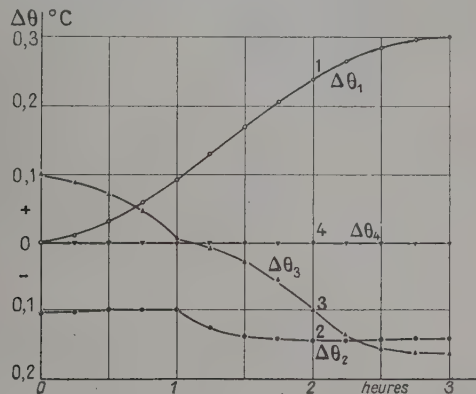


FIG. 3. — Gradient de température en fonction du temps.

voquée par la mise en fonctionnement du projecteur (10).  $\Delta\theta_3$  est suivant le cas, ou positif ou négatif. L'examen du graphique nous montre en outre, d'une part, que l'écart absolu entre deux points de la chambre est au maximum 0,5 °C pour une distance de 30 cm, d'autre part, que l'écart maximum n'est pas nécessairement donné par la différence de température entre deux points situés comme le sont  $\theta_2$  et  $\theta_3$  puisqu'il faut tenir compte de l'influence perturbatrice des ouvertures et parois latérales.

**Conclusion.** — On peut donc, avec une telle chambre à nuage, espérer définir un seuil d'action glaçogène, dans des conditions expérimentales bien déterminées, avec une précision que l'on estime à  $\pm 0,25$  °C. Cette chambre semble avoir pour nouveautés un très faible gradient de température, une évolution très lente des températures au cours du temps et un procédé d'humidification qui ne perturbe pas son homogénéité.

Lettre reçue le 14 avril 1957.

## ERRATUM

Article de M. D. A. Jackson, mars 1957, p. 145.

Le premier paragraphe et un tableau numérique ont été omis. Il convient donc de faire, au texte publié, les additions suivantes :

1° **Structure hyperfine dans le spectre de l'indium II**, par D. A. JACKSON, Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue (S et O) (*J. Physique Radium.*, 1957, **18**, 145). — Les mesures de structure hyperfine des raies de In II émises dans une lampe à cathode creuse chaude, faites par Paschen et Campbell [1] avec un réseau concave donnaient des rapports d'intervalle montrant de grandes divergences avec la règle des intervalles. Dans le présent travail, la structure hyperfine du multiplet  $5^3D_{3,2,1} - 4^3F_{4,3,2}$  (4 638 à 4 685 Å) du même spectre a été redéterminée en prenant comme source une cathode creuse refroidie à l'eau et comme instrument résolvant un étalon de Fabry-Perot, traité avec des couches multiples diélectriques. Grâce à la plus faible largeur des raies émises par la source et à la plus grande résolution effective de l'étalon, une résolution plus complète de la structure a été obtenue, rendant possible une évaluation nettement plus précise des rapports d'intervalles dans les termes mis en jeu. Bien que ces nouvelles mesures rendent nécessaires quelques changements dans la corrélation des transitions et dans la structure hyperfine des composantes, la nouvelle analyse est, dans l'ensemble, en accord avec l'analyse originale de Paschen et Campbell, et les grands écarts à la règle des intervalles sont confirmés ; la cause de ces divergences est discutée.

L'indium utilisé dans la cathode creuse était de l'indium naturel contenant 96 % de  $^{115}\text{In}$  et 4 % de  $^{113}\text{In}$  ; on n'a pas trouvé d'indication de composantes résolues dues à l'isotope le plus rare.

2° Page 148.

TABLEAU II, 3<sup>me</sup> partie),

		4 652 Å		5 $^3D_2 - 4^3F_4$			
COMPOSANTE		2,461	INTENSITÉ	P. et C.			
<i>a</i>		0	2	Non résolu			
<i>b</i>		300	6	largeur			
<i>c</i>		460	6	totale			
<i>d</i>		619	6	1 330 mK.			
<i>e</i>		765	6				
<i>f</i>		949	6				
<i>g</i>		1 171	10				
<i>h</i>		1 415	10				
Nombre		9					
D. M.		7					

		4 638 Å		5 $^3D_1 - 4^3F_2$			
COMPOSANTE		1,662	2,461	2,606	MOYENNE	INTENSITÉ	P. et C.
<i>a</i>		0	0	0	0	2	.. ..
<i>b</i>		115	121	118	119	5	80 6
<i>c</i>		334	342	339	339	10	362 10
<i>d</i>		559	566	560	562	3	... ..
<i>e</i>		746	754	749	750	4	723 7
<i>f</i>		1 032	1 040	1 033	1 035	7	1 027 8
<i>g</i>		1 312	1 328	1 317	1 320	3	1 320 5
<i>h</i>		1 646	1 679	1 665	1 667	1	1 657 2
Nombre		7	9	14			946 7
D. M.		10	7	4			

		4 674 Å		5 $^3D_3 - 4^1F_3$			
COMPOSANTE		1,135	1,662	2,462	MOYENNE	INTENSITÉ	P. et C.
<i>a</i>		— 429	— 427	....	— 427	1	— 380 5
<i>b</i>		0	0	0	0	10	— 20 10
<i>c</i>		420	435	434	434	6	380 5
<i>d</i>		818	829	826	826	7	800 5
<i>e</i>		1 148	1 150	1 149	1 149	6	... ..
<i>f</i>		1 400	1 417	1 404	1 408	6	... ..
<i>g</i>		1 627	1 635	1 610	1 618	6	1 640 3
<i>h</i>		1 760	1 769	1 752	1 758	4	... ..
<i>j</i>		<i>p</i>	(1 830)	(1 810)	(1 815)	(2 <i>p</i> )	... ..
Nombre		2	10	15			
D. M.		10	10	7			



## RÉSUMÉS DES ARTICLES

**L'élasticité du milieu cristallin. II. Dynamique des ondes élastiques**, par Jean LAVAL, Collège de France, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 289). — Dans un milieu cristallin illimité, les oscillations accomplies par les atomes forment des ondes planes (ondes élastiques). La fréquence et la forme des oscillations sont déterminées par les valeurs caractéristiques et les valeurs propres d'une matrice, dite de Fourier. Les oscillations atomiques qui se produisent dans un cristal (milieu borné), s'organisent aussi en ondes planes, révélées par les études expérimentales (effet Raman, diffusion des rayons X). C'est que la force de rappel exercée sur chaque atome admet un rayon d'action sensible, très petit. Donc, les oscillations définies par la matrice de Fourier sont aussi conformes à celles qui ont lieu dans les cristallins. En particulier, on peut déduire de la matrice de Fourier une matrice « atomique » qui concerne les oscillations acoustiques de basse fréquence, considérées par l'élasticité classique. Cette matrice atomique détermine la vitesse des ondes et la direction des elongations. Les coefficients « d'élasticité dynamique » qu'elle renferme ne se confondent pas avec les coefficients de Voigt; ils prennent pour un cristal triclinique 36 valeurs distinctes, au lieu de 21. La théorie classique s'accorde avec un champ de forces centrales. Elle prévoit des oscillations qui se répètent par des opérations de symétrie n'appartenant pas au milieu cristallin. Cette conclusion est en contradiction avec l'expérience.

**Résistances et capacité internes d'une photopile au sélénium aux basses températures**, par G. BLET, Docteur ès Sciences, Chef du Laboratoire de Photométrie du C. R. S. I. M. (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 297). — Nous avons étudié les variations des conductances directe et inverse d'une photopile au sélénium, en fonction de la différence de potentiel appliquée entre 0,001 et 5 volts, et de la température entre 66 °K et 300 °K. La variation est considérable et peut atteindre l'amplitude de 1 à 100 000. Les essais de vérification des lois théoriques relatives à la hauteur de la barrière de potentiel indiquent pour celle-ci la valeur un peu faible de 0,5 volt. Les vérifications sont qualitatives et ne deviennent quantitatives que pour des tensions appliquées très faibles et au voisinage de la température ambiante.

L'étude de la capacité sera publiée prochainement, dans une seconde partie.

**Systèmes non linéaires du deuxième ordre**, par L. SIDÉRIADES, Centre National de la Recherche Scientifique, Marseille (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 304). — Les systèmes envisagés sont du deuxième ordre, non linéaires et ne contenant pas explicitement le temps. L'hyperespace à quatre dimensions attaché à de tels systèmes est décomposé en un sous-espace déplacement et un sous-espace vitesse, la liaison étant effectuée par un hypercône dans une correspondance biunivoque. En vue de la résolution de ces systèmes par les méthodes topologiques, on met en évidence la composition d'une vitesse d'entraînement attachée au système dénué de masse et d'une vitesse relative introduite par la masse. On étudie les singularités des courbes intégrales, ainsi que les formes de chocs présentées par certains systèmes particuliers.

**Théorie tensorielle du pouvoir rotatoire magnétique**, par Yves LE CORRE, Laboratoire de Physique Théorique du Collège de France, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 312). — L'auteur donne les relations linéaires les plus générales compatibles avec le pouvoir rotatoire du type magnétique dans les milieux non dissipatifs. Il étudie l'influence de la symétrie du milieu sur ces équations tensorielles. Il tient compte de l'anisotropie magnétique sur la propagation des ondes électromagnétiques. Il donne une définition générale du pouvoir rotatoire du type magnétique dont il calcule la variation avec la direction de propagation.

**Spin de  $^{235}\text{U}$  et rapports des moments nucléaires de  $^{235}\text{U}$  et  $^{233}\text{U}$** , par J. BLAISE, S. GERSTENKORN et M. LOUVEGNIES, Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 318). — La structure hyperfine de la raie de  $\text{U I}$ ,  $\lambda$  5 915 Å ( $5f^3 6d 7s^2 \ ^2I_{3/2}^0 - 169,9$ ) a été mesurée à l'aide d'un spectromètre photo-électrique Fabry-Perot enregistreur pour un échantillon enrichi à 21 % de  $^{235}\text{U}$ . Les intensités relatives de deux composantes entièrement résolues du flag pattern indiquent que le spin de  $^{235}\text{U}$  est  $I = 7/2$ . De la structure hyperfine de  $^{233}\text{U}$ , mesurée pour la même raie par Korostyleva, Striganov et Iashin, on déduit les rapports :

$$\frac{\mu_{235}}{\mu_{233}} = -0,65 \quad \text{et} \quad \frac{Q_{235}}{Q_{233}} = +1,43.$$

**Étude de l'effet Szilard-Chalmers sur les dérivés bromés. I. Nature chimique du brome radioactif obtenu par effet Szilard-Chalmers sur le bromate de potassium**, par R. HENRY, C. AUBERTIN et E. DE LA GUÉRONNIÈRE, Service des Radioéléments Artificiels, Commissariat à l'Énergie Atomique (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 320). — Après avoir analysé la variation de la rétention dans le bromate de potassium en fonction du flux d'irradiation, les auteurs ont cherché à déterminer la cause de cette variation. Le brome radioactif est partiellement oxydé (bromite ou hypobromite). On tente d'expliquer la variation du comportement chimique en fonction du flux d'après la variation de concentration de ces formes de recul.

**Modèle de particule infinie**, par M. HESSABY, Faculté des Sciences de Tehran (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 323). — En considérant le champ gravitationnel comme un cas limite du champ électromagnétique en relativité généralisée, dans lequel la densité de charge électrique est nulle en tous les points de l'espace, on est conduit pour le champ d'une particule non chargée à un tenseur métrique donnant une densité de masse finie en tout point de l'espace mais tendant vers zéro à l'infini, l'intégrale de la densité de masse étendue à l'espace entier étant égale à la masse de la particule, la plus grande partie de la masse étant concentrée au voisinage du centre de symétrie de la particule.

La forme du potentiel électrostatique d'une charge électrique qu'on obtient conduit de même à une distribution de densité de charge et de densité d'énergie dans l'espace entier.

L'équation des ondes électromagnétiques trouve une interprétation qui permettrait d'expliquer une action dirigeante de l'onde de la mécanique ondulatoire sur la particule en mouvement.

On remarque dans le tenseur force électromagnétique dans l'état statique, un terme de torsion qui pourrait être analogue au spin.



## ABSTRACTS OF THE PAPERS

**Tensorial theory of magnetic rotary power**, by Y. LE CORRE, Physique théorique, Collège de France, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 312). — The author gives the most general linear relations suitable for the magnetic rotary power in non absorbing media. He studies the influence of the symmetry upon these tensor equations, taking into consideration the magnetic anisotropy of electromagnetic waves propagation. He gives a general definition of magnetic rotary power, the variation of which he calculates according to the direction of propagation.

**Spin of  $^{235}\text{U}$  and ratios of the nuclear moments of  $^{235}\text{U}$  and  $^{233}\text{U}$** , by J. BLAISE, S. GERSTENKORN and M. LOUVIGNES, Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 318). — The hyperfine structure of the line  $\lambda\ 5\ 915\ \text{\AA}$  of Uranium I, ( $5f^3\ 6d\ 7s^2\ 5L_6 - 169^\circ$ ) has been investigated by means of a recording photoelectric Fabry-Perot spectrometer for a specimen enriched to 21 percent of  $^{235}\text{U}$ . The relative intensities of two completely resolved components of the flag pattern show that the spin of  $^{235}\text{U}$  is  $I = 7/2$ . From the hyperfine structure of  $^{233}\text{U}$ , measured for the same line by Korostyleva, Striganov and Iashin, are derived the ratios :

$$\frac{\mu_{235}}{\mu_{233}} = -0.065 \quad \text{and} \quad \frac{Q_{235}}{Q_{233}} = +1.04_3.$$

**A study of Szilard-Chalmers effect on bromine compounds**  
**I. Chemical forms of radioactive bromine obtained through Szilard-Chalmers effect on potassium bromate**, by R. HENRY, C. AUBERTIN and E. DE LA GUÉRONNIÈRE, Service des Radioéléments Artificiels, Commissariat à l'Énergie Atomique (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 320). — After studying the changes in retention in potassium bromate that appear after irradiation at different fluxes, the authors have tried to find the reason for these changes. Radioactive bromine is partially oxidised (bromite or hypobromite). Changes in chemical behaviour at different fluxes of irradiation are tentatively assigned to changes in the concentration of these recoil species.

**Model of an infinite particle**, by M. HESSABY, Faculté des Sciences de Tehran (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 323). — Considering the gravitational field as a limiting case of the electromagnetic field in general relativity, in which the charge density vanishes at every point in space, we deduce a metric tensor for the field of an uncharged particle giving a mass density which is finite at all points in space and tends to zero at infinity, the integral of the mass density taken over all space being equal to the mass of the particle, the greatest part of the mass being concentrated in the neighbourhood of the centre of symmetry of the particle.

The form of the electrostatic field of a charged particle which is obtained leads similarly to a distribution of charge density and energy density through all space.

The electromagnetic wave equation is interpreted so as to explain a directing action of the wave obtained in wave mechanics on the moving particle.

It is remarked that in the force tensor in the static case, a torsional term appears, which may be analogous to the spin.

**The elasticity of the crystalline medium. II. Dynamics of elastic waves**, by J. LAVAL, Collège de France, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 289). — In unbounded crystalline medium, the oscillations performed by the atoms form plane waves (elastic waves). The frequency and the shape of the oscillations are determined by the latent roots and by the latent vectors of a matrix, the so-called Fourier matrix. The atomic oscillations which occur in a crystal (a bounded medium) likewise form plane waves, as shown by experimental studies (Raman effect, X-ray scattering). This is because the elastic force exerted on each atom has a very small effective radius of action. Therefore, the oscillations defined by the Fourier matrix also conform to those which occur in crystals. Particularly we can deduce from the Fourier matrix an "atomic" matrix which concerns the acoustic oscillations of low frequency, considered by classic elasticity. This atomic matrix determines the velocity of the waves and the direction of the displacements. The dynamic elastic constants included in this matrix are not identical to the Voigt elastic constants; they assume 36 distinct values instead of 21 for a triclinic crystal. The classical theory agrees with a field of central forces. It implies oscillations which repeat by symmetry operations not belonging to the crystalline medium. This conclusion is inconsistent with experiment.

**On the internal resistances and capacity of selenium photo-cells at low temperatures**, by G. BLET, C. R. S. I. M. Marseille (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 297). — Direct and inverse conductances of a selenium photo-cell have been investigated as functions of the applied potential difference (between 0,001 and 5 volts) and of the temperature (between  $66^\circ\text{K}$  and  $300^\circ\text{K}$ ). The variations are considerable, extending over a range of  $1 : 10^5$ .

Comparison between experimental values and the theoretical laws of potential barrier height yields the somewhat low value of 0,5 V.

The check is qualitative and becomes quantitative only when the applied tension is very low, and at practically room temperature.

A forthcoming paper will deal with the capacity.

**Second-order non-linear systems**, by L. SIDERIADIS, Centre National de la Recherche Scientifique, Marseille (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 304). — For second-order systems where time does not appear explicitly, the four-space is split into a displacement subspace and a velocity subspace; the two are related by a hypercone in a 1-1 transformation. In order to apply topological methods to the discussion of such systems, the velocity is considered as the sum of an entrainment velocity attached to the massless system, and of a relative velocity due to the mass. The singularities of the integral curves are discussed, as well as the shock forms appearing in certain particular cases.



**Images d'échantillons métalliques contraints obtenues au microscope à photoémission**, par R. BERNARD, C. GUILLAUD et R. GOUTTE, Laboratoire d'Optique Électronique et de Physique du métal, Faculté des Sciences, Lyon (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 327). — Le microscope photoémissif a été utilisé pour étudier la surface d'échantillons d'or soumis à des efforts de traction.

Après décapage par bombardement ionique, les images montrent bien la structure cristalline. L'application de la traction se traduit en général par une augmentation du contraste. Les régions où la contrainte mécanique est maxima (zones où va se produire la rupture) ont une brillance accrue attribuable probablement à une exaltation locale du coefficient d'émission photoélectrique.

**Interactions d'ondes et électrons et remarques sur la supraconductivité**, par L. BRILLOUIN (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 331). — L'article reprend la discussion de l'interaction entre une onde élastique et un électron libre. Les résultats publiés antérieurement doivent être corrigés et complétés, pour tenir compte intégralement des échanges d'énergie.

Ces interactions entre ondes élastiques et électrons doivent sûrement jouer un rôle important dans la théorie de la supraconductivité (Bardeen, Fröhlich), mais il ne semble pas que la réponse s'y trouve entièrement. Cette interaction devrait jouer dans tous les métaux, et pour toutes les températures inférieures à la température de Debye. Il faut un autre facteur (inconnu jusqu'à présent) pour distinguer les supraconducteurs, caractériser leur très basse température et les effets magnétiques. Il est possible que ce facteur puisse provenir des termes d'échanges.

**Étude de la diffusion de tritons de 3,8 MeV par des protons contenus dans une plaque photographique. Courbes donnant la section efficace dans le système du centre de gravité en fonction de l'angle de diffusion et de l'énergie**, par G. BAUMANN, Laboratoire de Physique Corpusculaire de la Faculté des Sciences, Strasbourg (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 337). — Un faisceau de tritons parallèles de 3,8 MeV est recueilli sous incidence rasante dans des émulsions nucléaires. On étudie expérimentalement la diffusion élastique de ces tritons contre les protons de la gélatine.

La section efficace totale moyenne de diffusion élastique de ce faisceau a été trouvée égale à  $2,1 \pm 0,3$  barns. On a déterminé la section efficace différentielle entre les angles de  $10^\circ$  à  $170^\circ$ , dans le système du centre de gravité pour des énergies de tritons incidents comprises entre 0 et 3,8 MeV.

**Groupes finis de symétrie et recherche de solutions de l'équation de Schrödinger**, par Louis MARIOT, Faculté des Sciences, Dijon (*J. Physique Rad.*, 1957, 18, 345). — La recherche des niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction d'un cristal est un problème non résolu en toute rigueur, il faut utiliser des méthodes d'approximation pour trouver les solutions de l'équation de Schrödinger appliquée à un électron du cristal. — Les méthodes proposées jusqu'ici reposent sur un principe variationnel; elles conduisent toutes à la résolution d'une équation séculaire de degré élevé si l'on veut une précision convenable. — Plusieurs points essentiels sont à préciser :

a) Comment déterminer le potentiel  $V(r)$  du cristal dû à l'interaction des noyaux et des électrons et des électrons entre eux.

b) Quelles sont les fonctions d'essai qui seront choisies pour traduire le principe variationnel.

c) Comment résoudre pratiquement un déterminant de degré pouvant atteindre cent.

Nous nous sommes proposé d'étudier les points (b) et (c) et avons adopté le plan suivant :

Au chapitre I, nous avons rappelé les propriétés mathématiques des groupes finis nécessaires par la suite; en particulier nous avons insisté sur la notion essentielle de représentation d'un groupe.

Au chapitre II, nous n'avons pas abordé directement le problème quantique car il nous a paru intéressant de considérer classiquement les petites vibrations moléculaires. Cette étude aboutit à la résolution d'une équation séculaire qui se factorise si l'on tient compte du groupe de symétrie associé à la molécule. Cette partie fait appel à des notions intuitives et les propriétés établies se transposent simplement en mécanique quantique.

Le chapitre III donne les principes fondamentaux sur lesquels s'appuie la méthode variationnelle en mécanique quantique.

Au chapitre IV, nous abordons la recherche des bandes énergétiques d'un cristal et nous exposons la méthode d'approximation dite méthode des ondes planes orthogonales dont la convergence est acceptable.

Enfin, au chapitre V nous montrons comment les considérations de symétrie permettent comme au chapitre II la résolution de l'équation séculaire à laquelle aboutit la méthode utilisant les ondes planes orthogonales.



**Finite groups of symmetry and determination of solutions of the Schrödinger equation**, by L. MARIOT, Faculté des Sciences, Dijon (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 345). — The determination of energy levels of valence and conduction bands of a crystal is a problem not accurately resolved; one has to use approximation methods in order to find solutions of the Schrödinger equation applied to an electron of the crystal.

The methods hitherto proposed depend on a variational principle; they all lead to the resolution of a secular equation of high degree if sufficient precision is wanted. Several chief points can be stated:

a) How to determine the potential of the crystal.

b) What trial functions will be chosen to express the variational principle.

c) How to resolve numerically a determinant whose degree may reach one hundred.

Only b) and c) are studied and the following plan is adopted:

In the first chapter, the mathematical properties of the necessary finite groups are stated.

In the 2nd chapter, the quantum problem is not directly studied for it seemed interesting to deal classically with the small molecular vibrations. This study leads to the resolution of a secular equation which factorizes if one considers the symmetry group associated with the molecule. The properties thus stated can be very simply expressed in quantum mechanics.

The 3rd chapter gives the basic principles on which the variational method depends in quantum mechanics.

The 4th chapter attempts to determine the energy bands of a crystal and demonstrates the approximation method called method of orthogonalized plane waves (OPW), whose convergence is satisfactory.

The 5th and last chapter shows how considerations of symmetry enable one, as in chapter 2, to resolve the secular equation to which the OPW method finally leads.

**Images of strained metal samples, obtained with photoemission microscope**, by R. BERNARD, C. GUILLAUD and R. GOUTTE, Laboratoire d'Optique Electronique et de Physique du Métal, Faculté des Sciences, Lyon (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 327). — The surface of pulled gold samples was studied by means of a photoemission microscope. After pickling by ionic bombardment, the images show the crystalline structure well. The strain gives generally an increase of contrast. The area where strain is maximum (breaking zone) shows an increased brightness, probably owing to a local increase of the photoelectric emission factor.

**Interaction between waves and electrons, with some remarks on superconductivity**, by L. BRILLOUIN (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 331). — This paper discusses anew the interaction between an elastic wave and a free electron. Previous publications must be corrected to account completely for energy transfers.

Such interactions must play a very important role in the theory of superconductivity (Bardeen, Fröhlich), but it is very doubtful whether they contain the complete answer. These interactions should occur for all metals at temperatures below the Debye temperature. A new unknown factor is needed to characterize superconductors, and explain their low temperatures and magnetic behaviour. It is suggested that exchange terms might provide the new factor required at this point.

**Elastic scattering of 3.8 MeV tritons by protons in nuclear track emulsions**, by G. BAUMANN, Physique corpusculaire, Faculté des Sciences, Strasbourg (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 337). — A beam of tritons of 3.8 MeV is sent at glancing angle on nuclear emulsions. The elastic scattering of these tritons on the protons of the gelatine is studied experimentally.

The total average cross-section in the energy band from 0 to 3.8 MeV of the elastic scattering of this beam has been determined as  $2.1 \pm 0.3$  barns. The angular distribution has been determined between the angles of  $10^\circ$  to  $170^\circ$  in the system of the center of gravity for the same energy band of the incident beam of tritons.